TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA

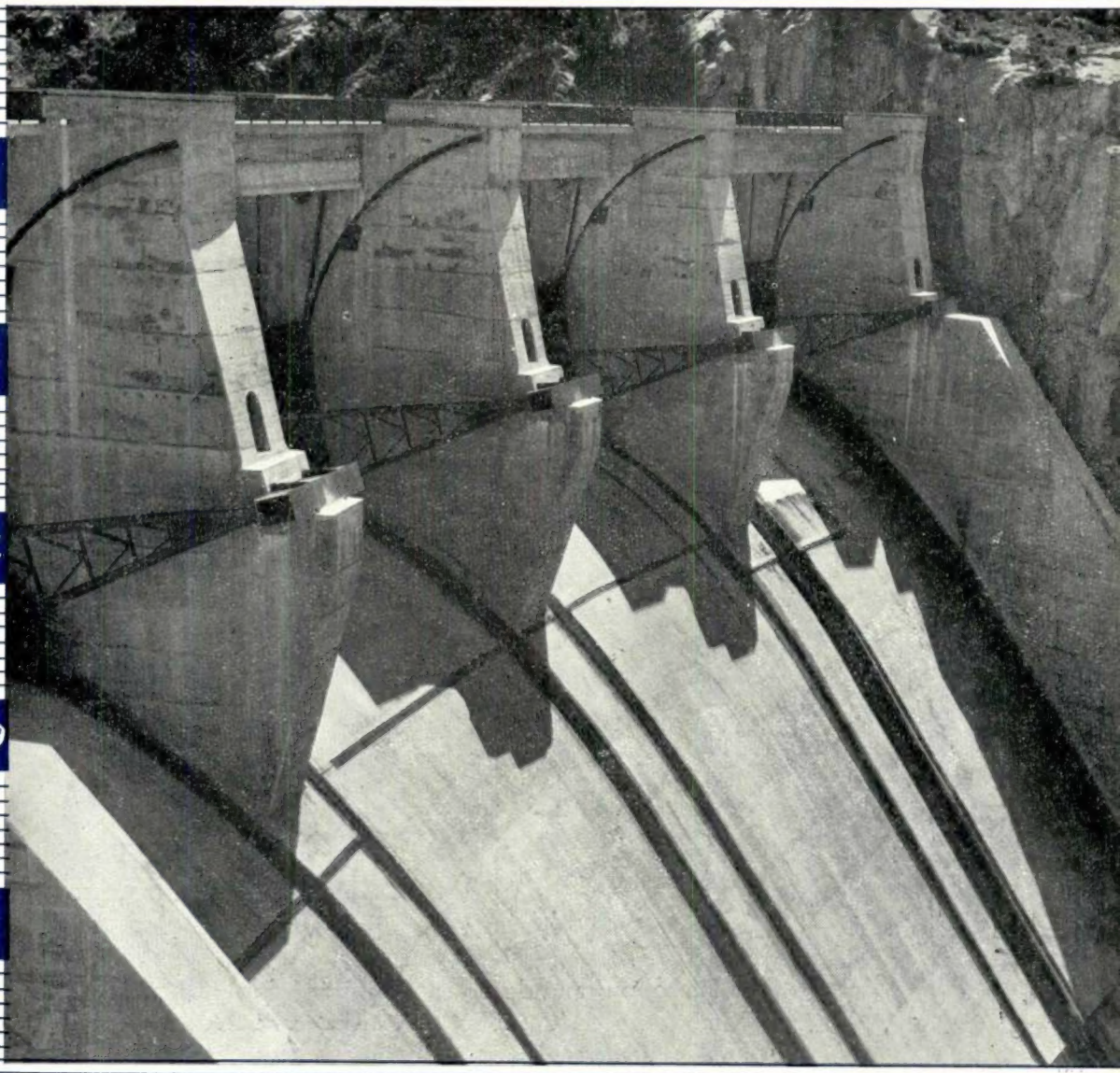
conomia

ecnologia

ociologia

vestigação

edagogia



JUNHO 1960

303

Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

CIMENTO SECIL

Fábrica:

Outão — Setúbal

Telef. 028824/5

Escritório:

R. do Comércio, 56-3.º

LISBOA 2

Telef. 28201/2/3

Desde o
Distrito de **VIANA DO CASTELO**
ao de **LEIRIA** e nos Distritos
de **SETÚBAL** e **EVORA** as

FÁBRICAS
CIDADES
VILAS e
ALDEIAS portuguesas

são abastecidas de

ELECTRICIDADE

para

FORÇA MOTRIZ E TODOS OS USOS INDUSTRIAIS, LUZ, ETC., a TARIFAS MUITO VANTAJOSAS e com as maiores facilidades,

pela

UNIÃO ELECTRICA PORTUGUESA

e produzidas nas CENTRAIS:

Thérmica do FREIXO	22.000 CV
Hidráulica do LINDOSO.....	100.000 CV
Thérmica da CACHOFARRA...	14.000 CV

Os Escritórios da UNIÃO ELÉCTRICA PORTUGUESA são:

NO PORTO Rua Duque de Loulé, 143
EM LISBOA Rua Rosa Araújo, 35

MARS-LUMOGRAPH

Lembre-se das cópias heliográficas!

Se a cópia demonstra impecável nitidez, depende do material de desenho utilizado no original.

Em todo o mundo os engenheiros e arquitectos apreciam no material moderno de desenho MARS-LUMOGRAPH ao lado das suas múltiplas vantagens, especialmente a sua propriedade heliográfica. Nós temos ao dispor o material de desenho MARS-LUMOGRAPH em 19 graduações como minas, lapiseiras e lápis de desenho. As lapiseiras de desenho MARS-LUMOGRAPH já famosas fornecem-se com afia-minas próprio situado no botão de pressão.

STAEDTLER

PAPELARIA FERNANDES
S. A. R. L.
Rua do Ouro, 145/149 **Largo do Rato, 13**
LISBOA

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA DOS ALUNOS DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Ano XXXIV - N.º 303 Junho de 1960

Redacção e Administração: AVENIDA ROVISCO PAIS, I.S.T. * LISBOA-N. * TELEF. 77 01 44 (Linha 50)

DIRECTOR
ALEXANDRE CERVEIRA

ADMINISTRADOR
JORGE GONÇALVES CALADO

SECRETÁRIO
HENRIQUE TELLES ANTUNES

REDACTORES
JOSÉ FERNANDO PINHARANDA
VÍTOR GRAVETO
CARLOS PENA

★

NUMERO AVULSO 12$50

ASSINATURAS:

	3 N.os	5 N.os	10 N.os
Continente e Ilhas	32$50	50$00	95$00
Ultramar Português e Espanha	—	55$00	100$00
Estrangeiro	—	60$00	110$00

★

EDITOR E PROPRIETÁRIO
ASS. DOS ESTUD. DO I.S.T.

★

COMPOSTO E IMPRESSO
NA
Tip. JORGE FERNANDES, L.DA
RUA CRUZ DOS POIAIS, 103
LISBOA

SUMÁRIO

CAPA — Barragem do Picote

Págs.

Estudo do problema das ondulações de longo período na ampliação do porto de Luanda

Pelo Eng.º Fernando Manzanares Abecasis 483

Domínios de predominância estável dos constituintes de sistemas químicos envolvendo soluções aquosas

Pela Eng. Isabel Maria Meleças Gago e pelos alunos do 6.º ano do Curso de Engenharia Química 493

Notas informativas — **Elementos sobre a produção e consumo de energia na rede eléctrica nacional** 514

Emprego dum computador electrónico automático no cálculo das forças de inércia dum mecanismo

Por Carlos José Fragoso Pinto Garnel 515

Do Mundo Técnico 527

Biblioteca 537

OS ARTIGOS PUBLICADOS NESTA REVISTA SÃO DE EXCLUSIVA RESPONSABILIDADE DOS AUTORES

Índice Alfabético dos nossos anunciantes

Pág.

A

Anhydro XXXI
A. Johnson & Co (Portugal), Ltd. . . XLIII
Azevedo & Pessi, Ltd. XLI

C

Caldeiras Barès XLVI
Ceresite XLVII
Cimento Secil . . . . . 2.ª da capa
Companhia de Cimentos Brancos . . XII
Companhia Cimento «Tejo» XI
Companhia Portuguesa de Fornos Eléctricos XIV
Companhia Portuguesa dos Petróleos BP XLV
Companhia União Fabril XVIII
Construções Técnicas, Ltd.ª XXIX
C. Santos, Ltd.ª . . . . . VI e XV
Cruz & Cruz, Lda. XXXVI

E

E. Brunner & C.ª, Lda. XXVIII
Elektrim XXXIII
Electro-Arco, Ltd.ª IX
EFAACEC XXX
Emílio de Azevedo Campos & C.ª, Ltd.ª XIX
Empresa Electro Cerâmica XI
Empresa de Fundações Capblanch, Lda. XL
Empresa Nacional de Aparelhagem Eléctrica XXXIV
Empresa de Produtos Asfálticos . . . VII
Empresa de Sondagens e Fundações Teixeira Duarte, Ltd.ª . . . . . 3.ª da capa
Empresa Técnica de Equipamentos Eléctricos XIII
Eng.º Augusto Cavaco XLI
Estabelecimentos Herold XLVIII

F

Fábrica Portugal II
Facto, Lda. XXII
Fanafel XXX
Filtrol, Lda. XXIV

G

Guedes & Almeida, Lda. L

H

Harker Sumner & C.ª, Ltd. XLVII
Henriques & Castro, Ltd.ª XII

J

Jayme da Costa, Lda XXV

L

Lusalite XXXXI
Luso-Mundo, Lda. XLIV

Pág.

M

MAN XXVI
Máquinas de Precisão, Ltd.ª XLIX
Martin Leslie & C.ª Lda. XXIV
Monteiro Gomes, Ltd.ª . . . . VIII e LI

O

Ocidente — Importador e Exportador, Lda. XXXVI

P

Papelaria Fernandes . . . . XXIII e 2.ª da capa
Pimentel & Casquilho, Ltd.ª III

R

REBEL XXXII

S

S. E. Moniz da Maia & Vaz Guedes, L.da XVII
Shell XXVII
Soabal, Ltd. XXXVII
Soc. de Import. e Exp. Luso-Mundo XLIV
Sociedade Comercial Romar, Lda. . XXXV
Sociedade de Construções Amadeu Gaudêncio XLI
Sociedade Construtora Portuguesa, Ltd.ª I
Sociedade de Electricidade Brown Boveri . . . . . 4.ª da capa
Sociedade Fabril de Matérias Plásticas XX
Sociedade Industrial Metalúrgica . XLVII
Sociedade Michaelis de Vasconcellos XVI
Sociedade Portuguesa Cavan IX
Sociedade Técnica de Hidráulica . . XXVIII
Socotel V
Sonap XLII
Sondagens Ródio, Ltd.ª IX
SMEIA IV
Standard Eléctrica X

T

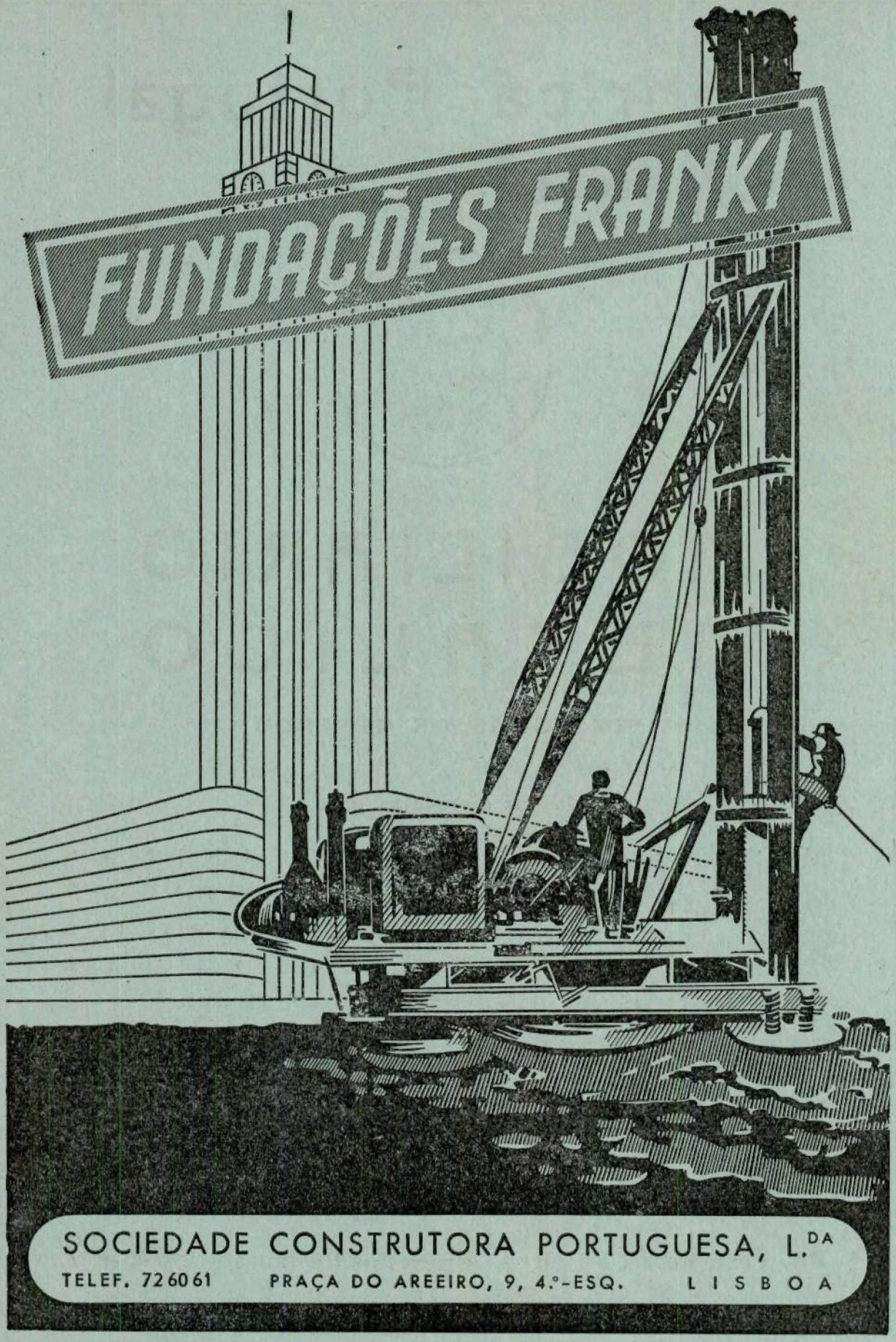
Terrys XXXVIII

V

Vasco Pessoa, Lda. XL
Vitrofib XL

W

Wild Portugal, Lda. XXI


FUNDAÇÕES FRANKI
SOCIEDADE CONSTRUTORA PORTUGUESA, L.DA
TELEF. 726061
PRAÇA DO AREEIRO, 9, 4.º-ESQ.
LISBOA

Fábrica Portugal

S. A. R. L.

LISBOA

MOBILIÁRIO METÁLICO

EM TODOS OS GÉNEROS

Instalações completas para :

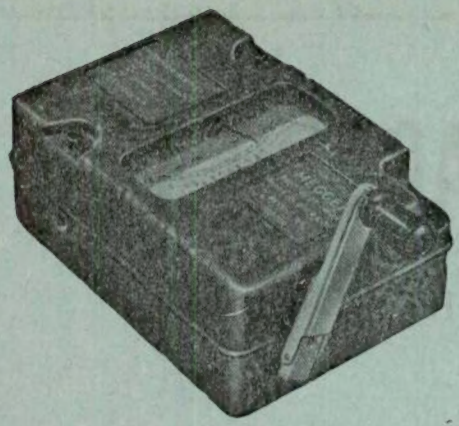
Mobiliário moderno
para

ESCRITÓRIOS
ESCOLAS
BIBLIOTECAS

CLINICAS
HOSPITAIS
SANATÓRIOS
CINEMAS
HOTÉIS
ESPLANADAS

SALAS DE EXPOSIÇÕES :

Rua Febo Moniz, 2 a 20 — Praça dos Restauradores, 49 a 57



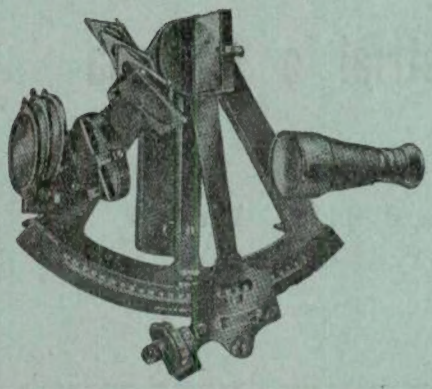
PIMENTEL & CASQUILHO, L.DA

GRANDE SORTIDO DE INSTRUMENTOS DE PRECISÃO, CIENTÍFICOS E INDUSTRIAIS

PARA

- ENGENHEIROS
- ARQUITECTOS
- CONSTRUTORES
- TOPÓGRAFOS
- DESENHADORES
- LABORATÓRIOS
- ESCOLAS
- OFICINAS

RUA DAS PORTAS DE SANTO ANTÃO, 75
LISBOA
TELEF.: 24314
TELEG.: TECNA



CATERPILLAR TRACTOR Co.

Peoria, Illinois

U. S. A.

A «CATERPILLAR»*, pioneira em muitos aperfeiçoamentos dos Motores Diesel, possui uma experiência de muitos anos de construção e de investigação neste ramo da engenharia que *lhe permite satisfazer todas as necessidades de Motores Diesel.*

Os Motores Diesel, Industriais e Marítimos, e os Grupos Diesel — Electrogéneos «CATERPILLAR»* suportam trabalho pesado, são duradouros, compactos, simples na condução e económicos no consumo e na manutenção.

Representantes exclusivos

SMEIA

Sociedade de Mecanização Industrial e Agrícola

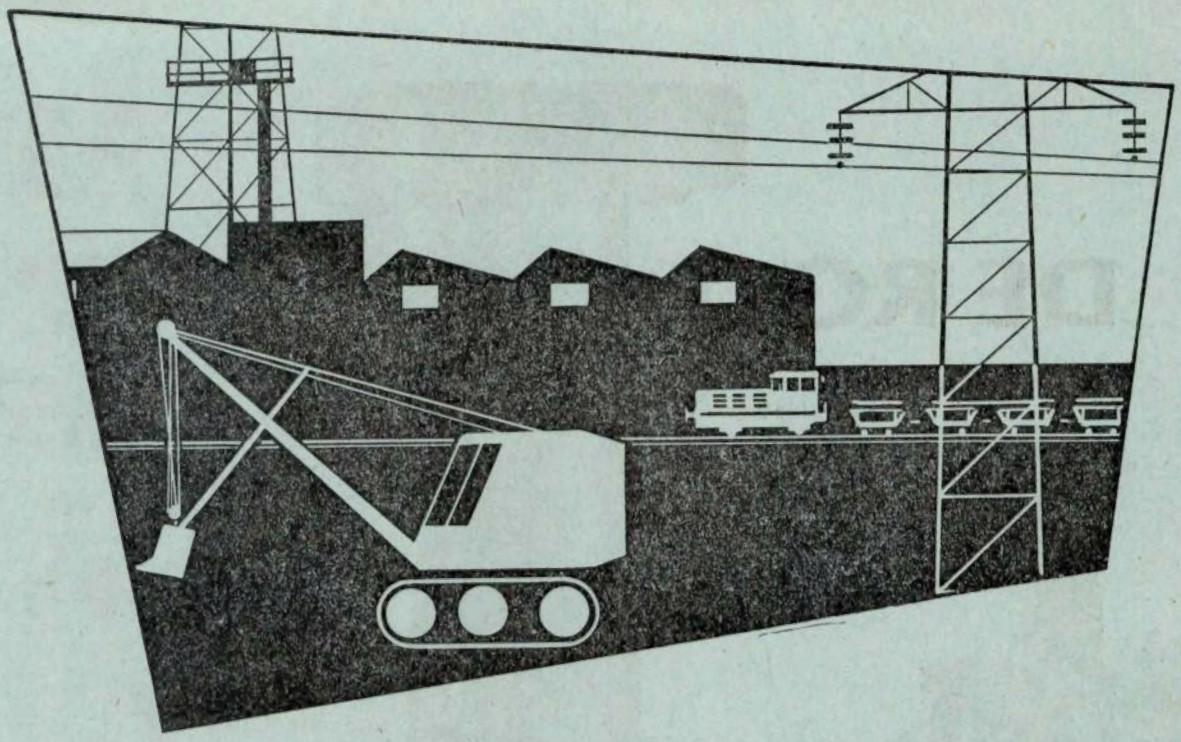
S. A. R. L.

LISBOA-1 — Avenida Padre Manuel da Nóbrega, 8-B-1 — Areeiro

Telef. 72 40 53/54/55, 71 06 20

* **Marca Registada**

DE ROLL
Máquinas
para as indústrias
de produtos
químicos,
alimentares
e cerâmicos
aço esmaltado
fundição
esmaltada
Representantes
em Portugal:
Socotel, L. da
Rua de
Sá da Bandeira,
651-4.º Esq.
Porto-Tel. 27013
DE ROLL Fábricas de Klus
Klus (Suiça)



MERCEDES-BENZ

MOTORES INDUSTRIAIS DIESEL

MOTORES PARA TODAS AS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS
FAMOSOS EM TODO O MUNDO PELA SUA GRANDE ROBUSTÊS, ECONOMIA
DE CONSUMO E FACILIDADE DE MANUTENÇÃO
MODELOS DESDE 15 A 2.500 H. P.

EM ARMAZÉM:

MODELO M B 841 B	25 H. P. — 1.000 R. P. M.
MODELO M 202 B	55 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 203 B	90 H. P. — 1.200 R. P. M.
MODELO M 204 B	120 H. P. — 1.200 R. P. M.

OUTROS MODELOS PARA ENTREGA MUITO RÁPIDA

MOTORES A 4 TEMPOS - ARREFECIMENTO POR ÁGUA
ARRANQUE A AR COMPRIMIDO OU ELÉCTRICO

REPRESENTANTES C. SANTOS LDA. — DIVISÃO MARÍTIMA E TÉCNICA

29, AV. DA LIBERDADE, 41 — LISBOA
160, R. DE S.TA CATARINA, 168 — PORTO

Celulite

ISOLAMENTO TÉRMICO DAS CONSTRUÇÕES

PAVIMENTOS

*

TECTOS

*

PAREDES

*

CÂMARAS FRIGORÍFICAS

*

ISOLAMENTOS INDUSTRIAIS

Terraços e pavimentos isolados com CELULITE no edifício da Comp.ª de Seguros Fidelidade — P. das Águas Livres — Lisboa

SETH, LDA. ✦ RUA FILIPE FOLQUE, 10-1.º ✦ TEL. 73 01 56 — LISBOA

Para impermeabilizar terraços, paredes, fundações, etc.

COLAGEM DE TACOS DE MADEIRA

TELEF. 73 0156 TELEG. EPALDA — LISBOA

FÁBRICA EM SACAVÉM

Para propulsão

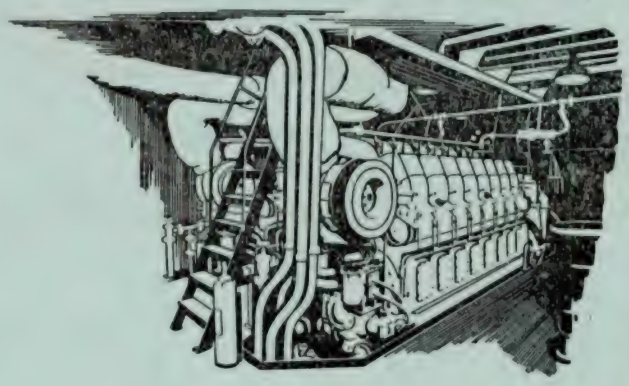
e serviços auxiliares

•

MOTORES DIESEL

TURBINAS

EQUIPAMENTO ELÉCTRICO



Uma organização ao serviço
das empresas armadoras

'ENGLISH ELECTRIC'

THE ENGLISH ELECTRIC COMPANY LIMITED, QUEENS HOUSE, KINGSWAY, LONDON, W.C.2

AGENTES PARA PORTUGAL E ANGOLA:

MONTEIRO GOMES, LIMITADA

CAVAN

SOCIEDADE PORTUGUESA

POSTES DE BETÃO PARA LINHAS ELÉCTRICAS

MOSAICOS E AZULEJOS

COLUNAS PARA ILUMINAÇÃO PÚBLICA

MANILHAS PARA ESGOTOS

RUA D. ESTEFÂNIA, 94-A

TELEF. 47812-50129

LISBOA

ELECTRO-ARCO
LIMITADA

ELECTRODIOS
POSTOS E ACESSORIOS
PARA A SOLDADURA ELECTRICA

MATERIAL APROVADO PELO
LLOYD'S REGISTER OF SHIPPING

FÁBRICA E LABORATÓRIOS
VENDA NOVA — AMADORA

LISBOA
RUA SILVA CARVALHO, 239 — TEL 683649

PORTO
RUA DO BOLHÃO, 216 - TEL 21277

SONDAGENS RÓDIO, L.DA
LISBOA

RUA S. MAMEDE AO CALDAS, 22, 3.º

Telefones: 28685 - 26865 ✦ Telegramas: SETANSOL

RODIO

SONDAGENS GEOLÓGICAS
ESTUDOS GEOTÉCNICOS
ESTACAS GUNITA
CAPTAÇÃO DE ÁGUAS
CONGELAÇÃO DO TERRENO
IMPERMEABILIZAÇÃO DE OBRAS HIDRÁULICAS
CONSOLIDAÇÃO DE FUNDAÇÕES
ABAIXAMENTO DO LENÇOL DE ÁGUA

—//—

Engenheiro Chefe: **Walter Weyermann**

Standard Electrica S.A.R.L.

Associada da

INTERNATIONAL TELEPHONE AND TELEGRAPH CORPORATION

DE NOVA YORK

TELECOMUNICAÇÕES

ELECTRÓNICA

AV. DA INDIA — LISBÔA

CIMENTO TEJO

FÁBRICA EM ALHANDRA

Fábrica com quatro linhas de fabrico

sendo uma delas das mais modernas da Europa

Para obras hidráulicas e de responsabilidade preferir o

CIMENTO TEJO

Companhia «Cimento Tejo»

Rua da Vitória, 88-2.º — Telef. 28953 — LISBOA

EMPRESA ELECTRO CERÂMICA — S. A. R. L.

Candal — Gaia

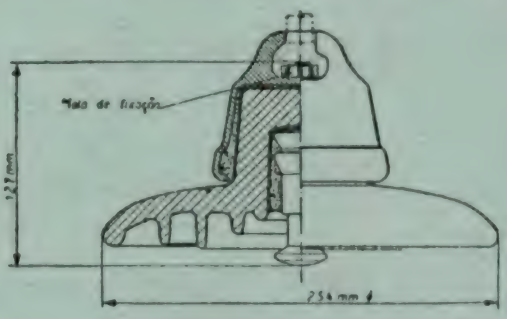
ISOLADORES DE CADEIA

Para suspensão

Tipo ACS 25

Este isolador é igual ao tipo I. B. S. 99 da firma inglesa Taylor Tunnicliff & Co., Ltd., por acordo com a qual o fabricamos

Peso aproximado:
4,3 kg cada elemento



Materiais

Porcelana vidrada em castanho.
Campânulas de ferro fundido maleável, galvanizadas por imersão a quente.
Hastes de aço macio galvanizadas por imersão a quente.
Molas de fixação de bronze fosforoso.

Sede — Largo Barão de Quintela, 3 - LISBOA

O EMPREGO DO CIMENTO BRANCO...

permite acabamentos mais perfeitos, mais duradouros e muito mais económicos

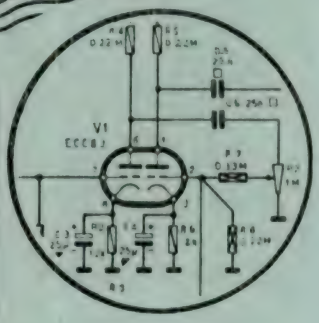
Estude a vantagem do emprego do

CIMENTO BRANCO LUSO

Consulte os distribuidores gerais

No Sul: **SCIAL** — T. do Corpo Santo, 15 — Telef. 2 0464 — Lisboa
No Norte: **SCIAL** — R. do Bonjardim, 205 — Telef. 2 5779 — Porto

EQUIPAMENTO DE AMPLIFICAÇÃO DE LUXO



BEM CONCEBIDO CALCULADO CONSTRUIDO

LESA

A grande marca italiana

Representantes em Portugal

TELECTRA

EMPRESA TECNICA DE EQUIPAMENTOS ELECTRICOS, S. A. R. L.

Rua Rodrigo da Fonseca, 103, r/c
LISBOA — Tel. 68 60 72

Rua dos Clérigos, 64
Tel. 2 48 18 — PORTO

COMPANHIA PORTUGUESA DE FORNOS ELÉCTRICOS

PRODUTORA DE

FERRO GUSA

FERRO LIGAS

FERRO-MANGANÊS

SÍLICO-MANGANÊS

FERRO-SILÍCIOS

15 % - 25 % - 45 % - 75 % - 90 %

CARBONETO DE CALCIO

CIANAMIDA CÁLCICA

PASTA PARA ELÉCTRODOS

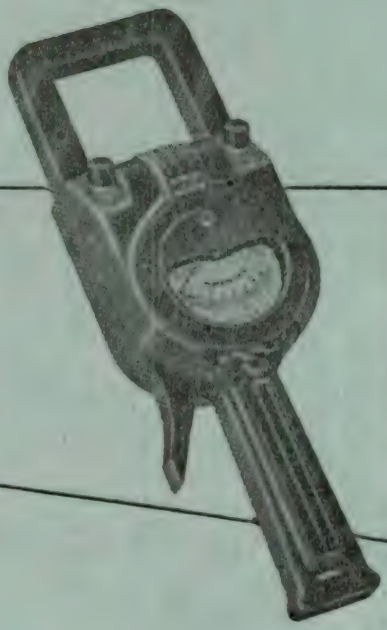
E EM MONTAGEM

GRAFITE

FABRICAS
CANAS DE SENHORIM
Telefone 67222

SEDE
Largo de S. Carlos, 4 - 2.º — LISBOA
Telefones 25343-29608-368989

PINÇAS FERRANTI



PINÇAS VOLT—AMPERIMÉTRICAS

7 ESCALAS

EM AMPÈRES	EM VOLTS
0 – 10 AMPS.	0 – 150 V
0 – 25 »	0 – 600 »
0 – 100 »	
0 – 250 »	
0 – 1000 »	

PINÇA WATTIMÉTRICA

7 ESCALAS

0 – 3 KW
0 – 6 »
0 – 12 »
0 – 30 »
0 – 60 »
0 – 120 »
0 – 300 »

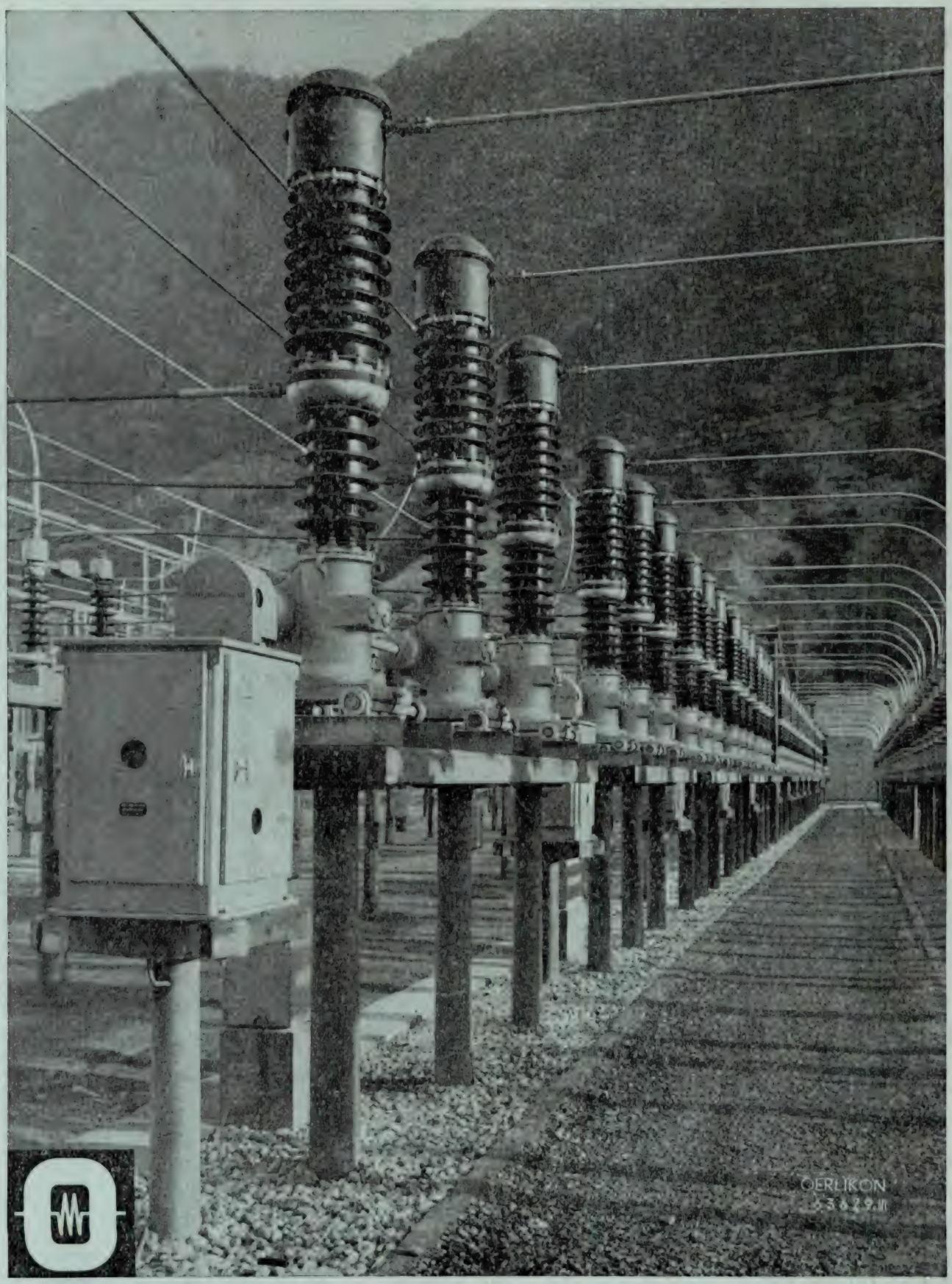
REPRESENTANTES:

C. SANTOS LDA.

29, AVENIDA DA LIBERDADE, 41 — LISBOA

DIVISÃO MARÍTIMA E TÉCNICA
T. DA GLÓRIA, 17—LISBOA
160, R. STA. CATARINA, 168—PORTO

Ateliers de Construction Oerlikon · Zurich 50



Disjuntores de pequeno volume de óleo, de alto poder de corte, tipo TOFQ 60.12, 2.500 MVA, tensão nominal 60 kV, intensidade nominal 1.200 A, numa instalação ao ar livre

Representante para Portugal e Ultramar: Sociedade Michaëlis de Vasconcelos, Lda.
PORTO — Pr. da Liberdade, 114 LISBOA — Av. Marquês de Tomar, 94

TÉCNICA

DIRECTOR: ALEXANDRE CERVEIRA
ADMINISTRADOR: JORGE GONÇALVES CALADO
SECRETÁRIO: HENRIQUE TELLES ANTUNES

Ano XXXIV - N.º 303 Junho de 1960

C. D. U. 627.22 (673.2)

Estudo do problema das ondulações de longo período na ampliação do porto de Luanda

FERNANDO MANZANARES ABECASIS
Engenheiro Civil (I S T)
Chefe da Divisão de Hidráulica do Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Assistente do Instituto Superior Técnico

1.— INTRODUÇÃO

A Brigada de Estudos do Porto de Luanda esboçou o plano geral da ampliação daquele porto, que se representa na fig. 1. Este plano é constituído por uma primeira bacia triangular, limitada pelo travessão actualmente existente e por outro a construir, tendo no fundo uma pequena doca rectangular destinada à cabotagem e por uma série de bacias rectangulares estendendo-se para nordeste, até às vizinhanças de S. Pedro da Barra. As dimensões da bacia triangular e da doca de cabotagem, por serem de construção imediata, foram fixadas pela referida Brigada; as bacias rectangulares, a construir num futuro menos próximo, foram apenas esboçadas.

O autor, como consultor da Brigada para problemas especiais de hidráulica marítima, foi encarregado de analisar a influência das ondulações de longo período nas bacias projectadas, de forma a evitar que estas venham a ter dimensões inconvenientes para aquele fenómeno, que tão nocivo se tem manifestado na exploração de certos portos, alguns dos quais bem próximos do de Luanda, como o da cidade do Cabo.

2.— O PROBLEMA DAS ONDULAÇÕES DE LONGO PERÍODO

2.1 — *Considerações gerais.* — São de dois tipos as oscilações que se podem dar no interior duma bacia portuária: ressonantes e não ressonantes. Estas últimas podem ser provocadas por qualquer causa ou impulso acidental, actuando uma única vez (onda de pressão, vento, etc.) ou por uma causa periódica (oscilações atmosféricas periódicas, ondas marítimas, etc.). No primeiro caso, a bacia considerada entrará em oscilação, com um período igual ao seu período próprio. Esta ir-se-á amortecendo gradualmente até se dissipar totalmente por atrito a energia recebida no impulso único que deu origem ao fenómeno; não haverá geralmente inconveniente nesta oscilação, por se tratar dum movimento não amplificado cuja intensidade inicial é pequena. No segundo caso, a agitação resultante na bacia portuária terá o período da causa que a provoca e a sua violência dependerá da intensidade dessa mesma causa; tratar-se-á, em geral, duma oscilação não amplificada, excepto em zonas limitadas onde se verifiquem interferências. Está quase sempre neste caso a agitação provocada pelas ondas do mar de período normal.

As oscilações ressonantes são provocadas por causas periódicas cujo período coincide com um dos períodos de oscilação própria da bacia portuária. Trata-se evidentemente de oscilações amplificadas em que o limite da amplificação se estabelece quando se verifica o equilíbrio entre a energia que penetra na bacia e a soma da que sai e da que se dissipa por atrito.

As oscilações não ressonantes podem ter o carácter de «*livres*», no caso de serem provocadas por um impulso único, ou de «*forçadas*», no caso de terem origem numa causa periódica. As oscilações ressonantes são sempre forçadas, embora com o período duma oscilação livre.

Embora possam excepcionalmente existir outras, as causas das oscilações ressonantes numa bacia portuária podem ser duas: a presença, na onda oceânica, de componentes com frequências iguais às frequências próprias da bacia e a aparição de ondas de período igual a um dos períodos próprios da bacia portuária, provocadas por «batimentos na rebentação» (1) devidos à variação de amplitude das ondas normais.

A aparição, na onda oceânica, de componentes com longo período está ligada a fenómenos meteorológicos que não interessa analisar aqui.

Os períodos próprios fundamentais das bacias portuárias são quase sempre superiores a um minuto e, por uma circunstância feliz, ligada ao fenómeno de geração das ondas, sucede que as componentes do espectro da onda oceânica com períodos superiores a duas ou três dezenas de segundos nunca têm amplitudes apreciáveis. Deste modo, a amplitude das oscilações ressonantes, mesmo depois da amplificação, não excede ordinàriamente alguns decímetros. Como fàcilmente se admite, oscilações verticais da ordem de alguns decímetros, com períodos de alguns minutos, nas zonas ventrais dos sistemas oscilatórios estacionários das bacias portuárias, não têm consequências inconvenientes para os navios fundeados nessas zonas. O mesmo não sucede, porém, nas zonas nodais do movimento, onde com a ausência de oscilações verticais se associam movimentos horizontais intensos, que causam um forte vai-vem horizontal aos navios nelas fundeados, podendo-os fazer rebentar as amarras e pondo-os em risco de colisão com as obras que limitam a bacia ou com navios situados na vizinhança.

Do que se acaba de expor depreende-se o caminho a seguir para analisar, no caso do porto Luanda, o problema das oscilações de longo período. Primeiramente haverá que determinar as ondulações com períodos superiores a cerca de 40 seg. que aparecem na baía de Luanda e a frequência com que se dá essa aparição. Seguidamente importará estudar as condições de ressonância das várias bacias previstas. Este último estudo, porém, poderá revestir-se de dois aspectos: em relação às bacias cujas dimensões se encontram fixadas (bacia entre os dois primeiros travessões e doca de cabotagem — fig. 1) será necessário determinar os períodos próprios de oscilação e verificar se coincidem com períodos de ondulações cuja presença na baía de Luanda seja frequente; em relação às bacias cujas dimensões não se encontram fixadas (bacias mais a nascente), convirá determinar as dimensões que há que evitar para que não haja coincidência entre os seus períodos próprios e os períodos de ondas frequentemente presentes na baía.

2.2 — *Análise dos maregramas da baía de Luanda* — Não foi possível, até o presente, dispor de registos obtidos em marégrafos de rotação rápida, instalados na baía de Luanda. Para obviar a esta falta, analisaram-se os registos do marégrafo instalado na ponte-cais do Departamento Marítimo, na ilha, relativos ao período decorrente entre 4 de Dezembro de 1957 e 1 de Janeiro de 1959, cedidos pela Missão Hidrográfica de Angola e S. Tomé.

A análise destes maregramas, cuja escala de tempos é de 1 mm = 2 minutos e de alturas de 1 : 10, foi realizada por observação directa, de acordo com a seguinte norma: sempre que se notava uma certa regularidade nas entre-distâncias dos picos da curva registada, determinava-se o tempo durante o qual se mantinha essa regularidade e, por quociente entre esse tempo e o número de intervalos entre picos, o período da ondulação. Não se considerou a amplitude das oscilações, por esta ser muito uniforme, compreendida entre 6 e 9 cm. Apenas excepcionalmente era excedido este valor, tendo sido de cerca de 20 cm o máximo registado.

No Quadro anexo indicam-se os resultados desta análise sob a forma duma enumeração dos tempos durante os quais se observaram as ondulações classificadas em classes de períodos de 10 segundos, determinando-se a seguir os tempos acumulados durante os quais se observaram ondulações dentro de certa gama de períodos. Depois, tanto para as durações de cada classe como para as durações acumuladas, obtiveram-se as percentagens respectivas, quer em relação ao tempo total da observação (565.920 min), quer em relação ao tempo durante o qual se verifica-

(1) «Surf beats» na literatura anglo-americana.

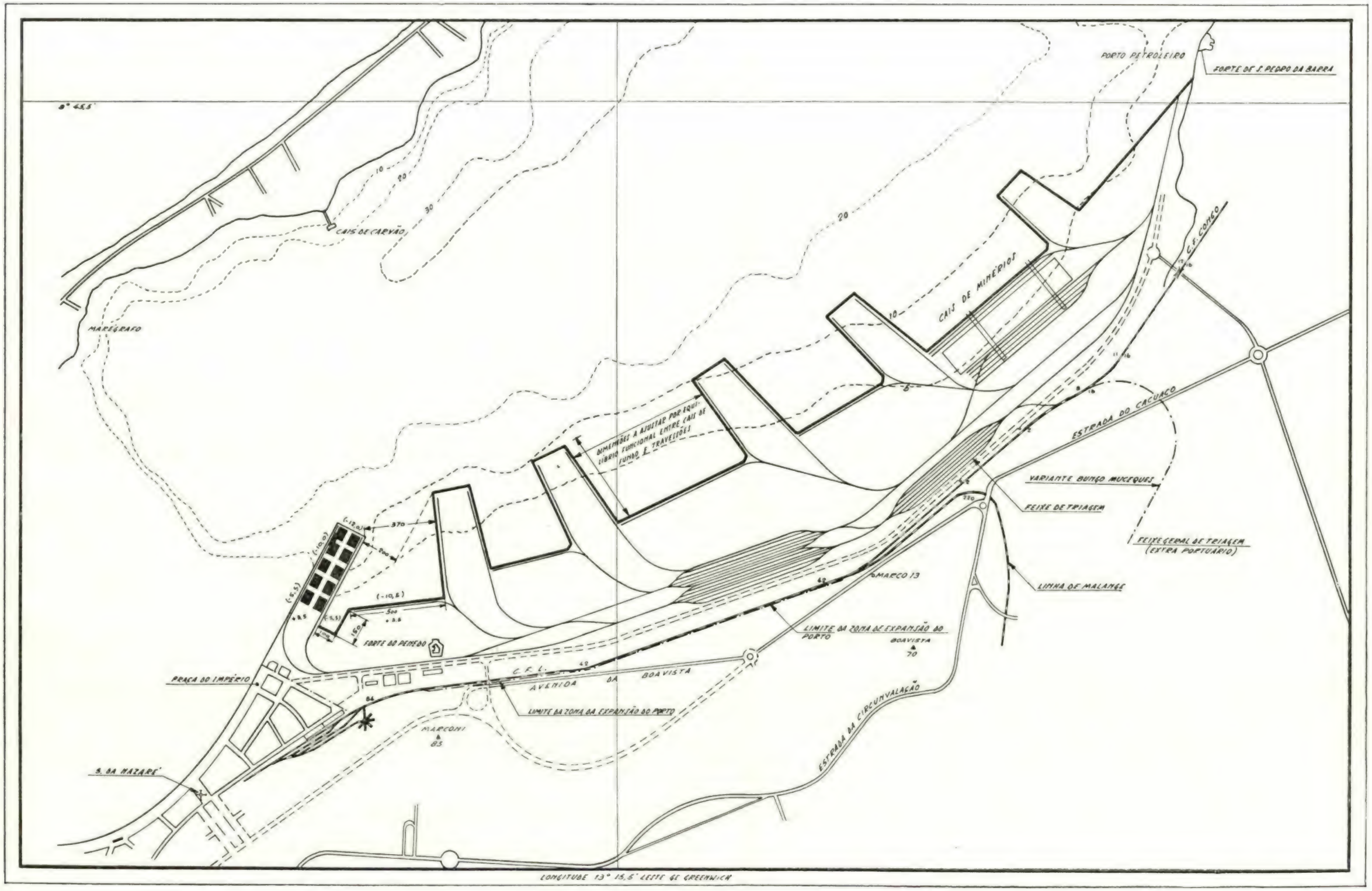


Fig. 1 — Ampliação das instalações portuárias

ram ondulações regulares de longo período (28.844 min).

vados estão concentrados na gama compreendida entre 100 e 170 seg.

PORTO DE LUANDA

4-XII-1957 a 1-I-1959

Classes de períodos com intervalos de 10 seg.	Tempos de observação (min.)	Tempos acumulados (min.)	Percentagens em relação ao tempo de		Percentagens dos tempos acumulados em relação a	
			28.844 m	565.920 m	28.844 m	565.920 m
41 a 50 s.						
51 a 60 s.	76	76	0,26	0,013	0,26	0,013
61 a 70 s.	164	240	0,57	0,028	0,83	0,041
71 a 80 s.	660	900	2,29	0,116	3,12	0,157
81 a 90 s.	692	1.592	2,40	0,122	5,52	0,279
91 a 100 s.	418	2.010	1,45	0,073	6,97	0,352
101 a 110 s.	1.282	3.292	4,44	0,226	11,41	0,578
111 a 120 s.	3.946	7.238	13,68	0,697	25,09	1,275
121 a 130 s.	2.262	9.500	7,84	0,399	32,93	1,674
131 a 140 s.	8.934	18.434	30,97	1,578	63,90	3,252
141 a 150 s.	4.588	23.022	15,90	0,810	79,80	4,062
151 a 160 s.	1.650	24.672	5,72	0,291	85,50	4,353
161 a 170 s.	2.756	27.428	9,55	0,486	95,07	4,839
171 a 180 s.	802	28.230	2,78	0,141	97,85	4,980
181 a 190 s.	198	28.428	0,69	0,034	98,54	5,014
191 a 200 s.	278	28.706	0,96	0,049	99,50	5,063
201 a 210 s.	28	28.734	0,10	0,004	99,60	5,067
211 a 220 s.	—	28.734	—	—	99,60	5,067
221 a 230 s.	42	28.776	0,16	0,007	99,76	5,074
231 a 240 s.	68	28.844	0,24	0,012	100,00	5,086

Com estes elementos traçaram-se dois histogramas e duas curvas acumuladas de frequências em relação às durações totais referidas atrás (fig. 2 e 3).

Do exame dos histogramas conclui-se que os períodos de ondulação que se manifestaram com mais frequência na baía de Luanda estiveram compreendidos entre 130 e 140 seg. (30 % dos observados e cerca de 6 dias por ano) seguidos pelos compreendidos entre 140 e 150 seg. e entre 110 e 120 seg. A primeira curva das frequências acumuladas mostra que 90 % dos períodos obser-

Importa acrescentar os seguintes comentários ao que se acaba de expor:

— é muito provável, principalmente em face do aspecto dos maregramas, que se tenha verificado a presença de ondulações de longo período na baía de Luanda mais frequentemente do que os resultados atrás apresentados indicam; porém as escalas dos registos e a aparente falta de regularidade nos picos não permitiu a sua análise.

— como se referiu, as amplitudes das oscilações

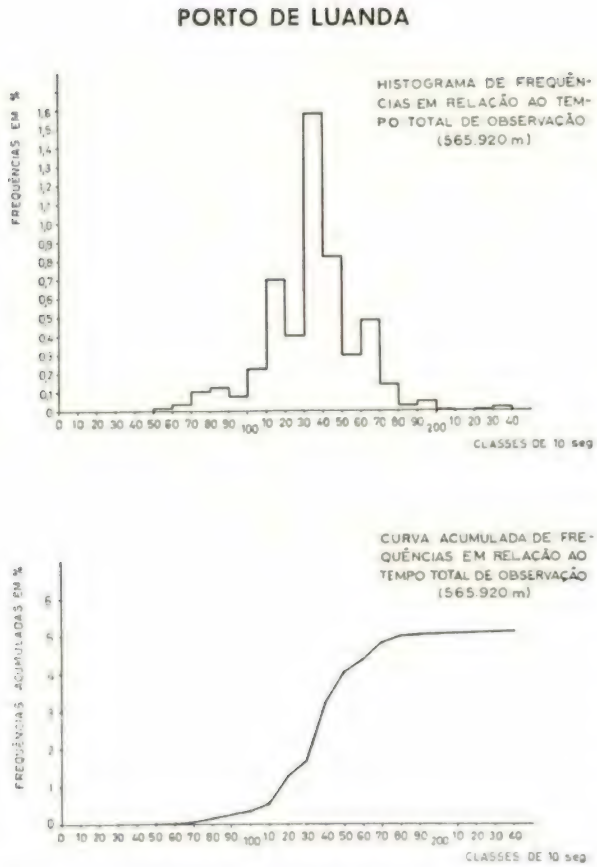


Fig. 2 — Estudo das ondulações de longo período que aparecem na baía de Luanda

acusadas nos maregramas não excedem, em regra, a dezena de centímetros; tem interesse contudo assinalar as ocasiões em que se verificaram oscilações de amplitude consideràvelmente superior, bem como os períodos correspondentes:

a) desde as 6 horas do dia 25 de Abril de 1958 até às 10 horas do dia 26 verificou-se uma ondulação com amplitudes da ordem dos 15 cm e períodos compreendidos entre 130 e 150 segundos.

b) desde as 13 horas do dia 30 de Junho até às 24 do dia 4 de Julho constatou-se uma ondulação com o período compreendido entre 130 e 160 segundos e amplitude da ordem dos 20 cm.

c) desde as 13 horas do dia 26 de Setembro até às 7 horas do dia 28 manifestou-se uma ondulação de amplitude de cerca de 20 cm e período entre 135 e 165 segundos.

É interessante notar que, nestes mesmos dias, se manifestaram também ondulações de longo período no Lobito (com período da mesma ordem de grandeza) e que a agitação exterior de período normal, embora regular, do tipo «swell», ou calema, era de pequena amplitude (0,40 a 0,60 m).

2.3 — *Estudo das condições de ressonância das bacias previstas*

2.3.1 — *Doca de cabotagem* — No esquema apresentado pela Brigada de Estudos do Porto de Luanda foi considerada uma pequena doca rectangular, com 150 m de comprimento, 100 de largura e fundos a (— 5,50), situada no interior da primeira bacia entre travessões e encostada ao bordo oriental do travessão actualmente existente (ver fig. 1). Vamos estudar as suas condições de ressonância, apoiando-nos, fundamentalmente, no trabalho de F. Biesel e B. Le Méhauté, cujos resultados foram apresentados no n.º 3 de 1956 de «La Houille Blanche», sob o título «Mouvements de résonance à deux dimensions dans une enceinte sous l'action d'ondes incidentes».

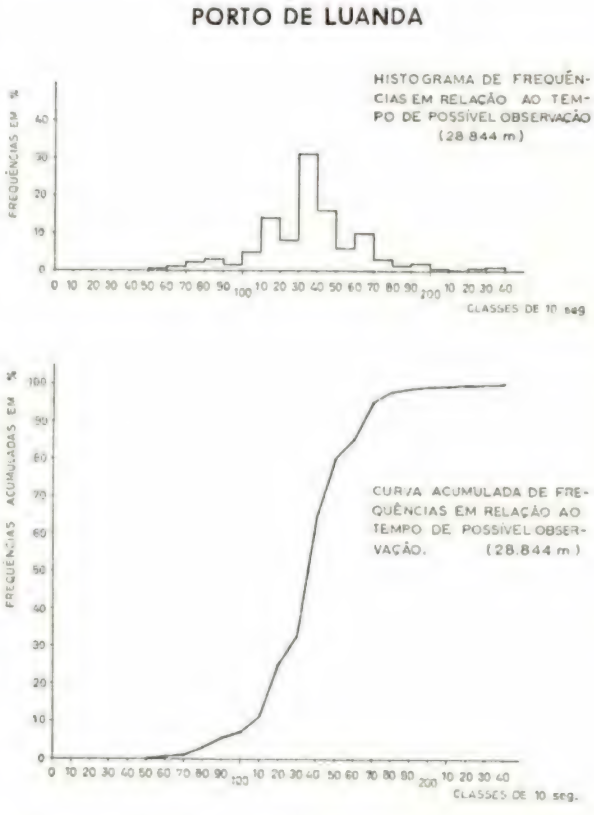


Fig. 3 — Estudo das ondulações de longo período que aparecem na baía de Luanda

A doca em questão é do tipo «sobre-aberto» por aumento de profundidade e por alargamento brusco.

A fórmula geral, proposta por Biesel e Le Méhauté, para dar os períodos de ressonância duma bacia rectangular, é:

$$T = \frac{4}{2k + D} \int_0^d \frac{dx}{\sqrt{gh(x)}}$$

em que k é um inteiro qualquer; D o «grau de abertura» da bacia, variando entre 0, para uma bacia completamente fechada, e 1; x uma abcissa horizontal, cortada perpendicularmente ao lado aberto da bacia, a partir desse lado; h a profundidade da água, que se supõe ser só função de x e, finalmente, d o comprimento da bacia perpendicularmente ao lado aberto.

Para uma bacia ou doca sobre-aberta por alargamento brusco, Neumann indica (1), para valor do grau de abertura:

$$D = \frac{d - 0{,}2k \times 0{,}4\ (l + h)}{d + 0{,}4\ (l + h)}$$

em que l é a dimensão da doca paralelamente ao lado aberto de os outros símbolos têm o significado apontado acima.

Para uma doca sobre-aberta por aumento de profundidade D está compreendido entre 0,9 e 1 (1).

No nosso caso há franca predominância do fenómeno de alargamento sobre o de aprofundamento. Por essa razão determinaremos o grau de abertura para os dois casos e fixaremos um valor razoável para o mesmo.

Ora temos que:

$d = 150$ m
$l = 100$ m
$h = 6{,}5$ m (considerando, aproximadamente, a profundidade para o nível médio e atendendo a que se prevê que o fundo da doca venha a ficar a $(-5{,}5)$) (2).

(1) «La Houille Blanche», número citado, pág. 371.

(2) Convém ter presente que para as profundidades correspondentes à preiamar e à baixamar as variações dos períodos próprios de oscilação em relação aos períodos correspondentes ao nível médio são da ordem dos 5 % para mais ou para menos.

Virá, considerando a doca apenas como sobre-aberta por alargamento:

$$D_1 = \frac{150 - 02{,}k \times 0{,}4\ (100 + 6{,}5)}{150 + 0{,}4 \times (100 + 6{,}5)} = \frac{150 - 8{,}52k}{192{,}6}$$

ou seja:

— para a oscilação fundamental:
$k = 0$; $D_1 = 0{,}78$

— para a primeira harmónica:
$k = 1$; $D_1 = 0{,}74$

— para a segunda harmónica:
$k = 2$; $D_1 = 0{,}69$

Como, para a doca sobre-aberta por aprofundamento, o grau de abertura D_2 está compreendido entre 0,9 e 1, tomaremos os seguintes valores definitivos para o grau de abertura:

— para a oscilação fundamental:
$$k = 0;\ D = \frac{2D_1 + D_2}{3} = 0{,}84$$

— para a primeira harmónica:
$$k = 1;\ D = \frac{2D_1 + D_2}{3} = 0{,}81$$

— para a segunda harmónica:
$$k = 2;\ D = \frac{2D_1 + D_2}{3} = 0{,}78$$

Por outro lado:

$$\int_0^d \frac{dx}{\sqrt{gh(x)}} = \frac{1}{\sqrt{9{,}8 \times 6{,}5}} \int_0^{150} dx =$$

$$= \frac{150}{\sqrt{9{,}8 \times 6{,}5}} = 18{,}8 \text{ seg.}$$

Então teremos que os períodos próprios de oscilação da doca e, portanto, de possível ressonância, serão dados por:

$$T = \frac{4}{2k + D} \times 18{,}8$$

Obteremos então:

— período da oscilação fundamental
$(k = 0,\ D = 0{,}84)$: $T = 90$ seg.

— período da primeira harmónica
$(k = 1,\ D = 0{,}81)$: $T = 27$ seg.

— período da segunda harmónica
$(k = 2,\ D = 0{,}78)$: $T = 16$ seg.

Do exame do histograma apresentado atrás conclui-se que é muito pouco frequente a presença de ondulações com períodos da ordem de grandeza dos 90 seg. na agitação que atinge a baía de Luanda e que não foi possível assinalar a presença de ondulações de períodos da ordem dos 27 seg.

Antes de tirar conclusões convém ter em mente os seguintes factos:

— a doca em estudo, por ser uma bacia sobre-aberta, é pouco selectiva ou, por outras palavras, é susceptível de sofrer oscilações «pseudo-ressonantes», com amplitudes pouco inferiores às correspondentes à ressonância, para uma banda bastante ampla de frequências de excitação, em torno das frequências próprias.

— em contrapartida do facto que acaba de ser referido, que pode ser um inconveniente das bacias sobre-abertas em face das sub-abertas, aponta-se que nas primeiras, ao contrário do que sucede nas segundas, os valores máximos da relação entre a amplitude da agitação no interior da doca e a amplitude da ondulação excitante nunca são muito elevados (da ordem de 4), sendo esta circunstância tanto mais acentuada quanto menos selectiva é a doca. Aliás fàcilmente se compreende a razão deste fenómeno se atendermos a que quanto mais aberta é uma bacia tanto menos funciona como «acumulador de energia».

— a oscilação fundamental duma doca sobre-aberta é do tipo do «quarto de comprimento de onda» e, portanto, uninodal com a linha nodal situada na vizinhança da sua entrada.

— as oscilações de período inferior a 1 minuto não têm inconvenientes sérios para os navios (1).

— as oscilações harmónicas da oscilação fundamental amortecem-se por atrito tanto mais ràpidamente quanto mais elevada é a sua ordem.

Podemos pois concluir que se consideram sem contra-indicação as dimensões fixadas pela Brigada de Estudos do Porto de Luanda para a doca de cabotagem. Com efeito *a*) o seu período fundamental de oscilação é de 90 seg., valor cuja presença na agitação exterior é muito pouco frequente; *b*) os períodos relativos às harmónicas são baixos e ou não se manifestam na agitação exterior ou correspondem a harmónicas de ordem elevada; *c*) a amplitude da oscilação exterior de 90 seg. é baixa e é igualmente baixa a relação de amplificação da doca; *d*) para a oscilação fundamental, a linha nodal, onde se podem verificar movimentos horizontais de certa importância, fica situada junto da entrada da doca, onde não é provável a presença de navios.

2.3.2 — *Bacia triangular entre o travessão existente e o primeiro travessão a construir* — Dada a forma irregular desta bacia não é viável o estudo exacto das suas condições de ressonância por via analítica. Trata-se contudo duma bacia de forma, em planta, aproximadamente assimilável a um sector circular e com profundidade constante. O estudo das oscilações próprias de bacias com estas características foi realizado por Le Méhauté (1), que mostrou que os períodos de ressonância duma bacia deste tipo são dados pela expressão:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{gk \text{ th } kh}}$$

em que h é a profundidade da bacia e k um valor dependente das características geométricas da mesma, cujo método de obtenção vamos indicar a seguir.

Seja θ o ângulo ao centro do sector circular e R o seu raio. Consideremos o valor n definido por:

$$n = \frac{\pi}{\theta}$$

Os valores de k a introduzir na expressão indicada acima são os resultados das divisões por R das raízes (ou zeros) das derivadas das funções de Bessel de ordem 0, n, 2n, etc. . . .

No nosso caso $\theta = \frac{\pi}{5}$, $R = 930$ m e $h = 11{,}5$ m (fundo da bacia a $(-10{,}5)$). Virá então:

$$n = \frac{\pi}{\theta} = 5$$

(1) Wilson, B. W. «Ship response to range action in harbor basins» Proceedings A. S. C. E. Sep. n.º 41.

(1) Le Méhauté, B. «Agitation dans les ports» L'Ingénieur (Canadá), Inverno de 1958.

Temos, portanto, que procurar os zeros das derivadas das funções de Bessel J_0, J_5 e J_{10}, que serão iguais a kR, donde poderemos obter os valores de k.

Os zeros da função $J'_0(x)$ são:

$$x_1 = 3{,}8317$$
$$x_2 = 7{,}0156$$
$$x_3 = 10{,}1735$$
$$x_4 = 13{,}3237$$
$$x_5 = 16{,}4706$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Os da função $J'_5(x)$ são:

$$x_1 = 6{,}415$$
$$x_2 = 10{,}520$$
$$x_3 = 13{,}985$$
$$x_4 = 17{,}310$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Não nos foi possível, por falta de valores tabelados, determinar os zeros da função $J'_{10}(x)$, mas apenas a sua ordem de grandeza:

$$x_1 \approx 12$$
$$x_2 \approx 16{,}5$$
$$\ldots\ldots\ldots$$

Atendendo a que os zeros determinados são iguais a kR, podemos obter os valores de k e calcular os períodos de ressonância da bacia. Os valores de k correspondentes aos zeros da função $J'_0(x)$ são:

$$k_1 = 0{,}004120$$
$$k_2 = 0{,}007544$$
$$k_3 = 0{,}010939$$
$$k_4 = 0{,}014327$$
$$k_5 = 0{,}017710$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Os períodos de ressonância obtidos pela expressão $T = \dfrac{2\pi}{\sqrt{gk \operatorname{th} kh}}$ serão:

$$T_1 = 143 \text{ seg.}$$
$$T_2 = 79 \text{ seg.}$$
$$T_3 = 54 \text{ seg.}$$
$$T_4 = 41 \text{ seg.}$$
$$T_5 = 34 \text{ seg.}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Verifica-se que a valores de $x = kR$ da ordem de 13 correspondem períodos de ressonância da ordem dos 40 seg., sem interesse para o nosso estudo, o que faz que só mereça a pena considerar as raízes x_1, x_2 e x_3 de $J'_0(x)$ e as raízes x_1 e x_2 de $J'_5(x)$. A estas últimas corresponderão períodos de oscilação própria de:

$$T_1 = 86 \text{ seg.}$$
$$T_2 = 47 \text{ seg.}$$

O período da oscilação fundamental da bacia (143 seg.) cai na gama dos períodos que aparecem com certa frequência na baía de Luanda, pelo que se consideram inconvenientes as dimensões previstas para a mesma.

Para a determinação do sentido em que devem ser alteradas as características da bacia, partiremos de quatro condicionamentos que, segundo indicações da Brigada de Estudos do Porto de Luanda, há que respeitar:

— a cota do fundo da bacia deve manter-se a (— 10,5).

— a posição do cais de fundo da bacia não deve ser alterada, embora possa variar o seu comprimento.

— o cais ocidental do segundo travessão, embora possa deslocar-se, deverá permanecer perpendicular ao cais de fundo da doca referido atrás.

— não convém diminuir nem o comprimento fixado para o cais do fundo (500 m), nem a largura livre da entrada da doca.

Nestas condições as alterações deverão limitar-se ao deslocamento, para nascente, do segundo travessão, o que corresponde a manter o ângulo ao centro do sector circular (e, portanto, o valor de n), aumentando o seu raio, crescendo também, em consequência, o período fundamental de ressonância da bacia. É necessário contudo ter em atenção que, deste modo também cresce o período de oscilação correspondente ao primeiro zero de $J'_5(x)$, convindo evitar que ele venha a cair na zona de períodos frequentemente observados na baía de Luanda.

Para obter as dimensões que deverá ter a bacia com o fim de evitar o inconveniente apontado atrás, iremos determinar o valor do raio do sector circular de modo que:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{gk \operatorname{th} kh}} \geqslant 180 \text{ seg.}$$

tendo presente que oscilações com períodos superiores àquele valor são muito pouco frequentes em Luanda.

A resolução da equação apontada, aparentemente difícil devido à presença da função transcendente *th kh*, simplifica-se se tivermos em conta que, para os valores de *kh*, muito pequenos, em jogo temos que

$$\text{th kh} \equiv \text{kh} \text{ (até à quarta casa decimal)}$$

Deste modo aquela equação transforma-se em:

$$\frac{2\pi}{\sqrt{g k^2 h}} = 180$$

donde se pode tirar:

$$k = \frac{6{,}28}{180 \times 10{,}15}$$

Ora o valor de $x = kR$ correspondente ao período oscilação fundamental é, como se viu atrás:

$$kR = 3{,}8317$$

donde se obtém:

$$R = \frac{3{,}8317}{k} = 1.120 \text{ m}$$

Será, portanto, de 1.120 m o raio do sector circular necessário para que o período da oscilação fundamental seja de 180 seg.

Convém verificar a que período de oscilação conduz este valor do raio, para o caso correspondente à primeira raíz de $J_5(x)$, que, como sabemos, é $x = 6{,}415 = kR$.

O valor de *k* vem igual a

$$k = \frac{6{,}415}{1.120} = 0{,}005728$$

E o período correspondente:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{gk \text{ th kh}}} = 103 \text{ seg.}$$

Este valor vem cair numa gama de períodos pouco frequentes na baía de Luanda, o que o torna aceitável, principalmente se tivermos em conta que não se trata da oscilação fundamental.

Ao raio do sector circular de 1.120 m corresponde um comprimento do cais sul da primeira bacia (ver fig. 4) de 620 m, isto é, 120 m mais do que estava previsto.

2.3.3 — *Bacias rectangulares a leste do primeiro travessão a construir* — As bacias previstas a nascente do primeiro travessão a construir são sensìvelmente rectangulares e as suas dimensões não estão fixadas. Deste modo o nosso estudo terá por fim determinar a gama de comprimentos e larguras que convém evitar para que os períodos próprios de oscilação das bacias não venham a coincidir com períodos que frequentemente se manifestam na baía de Luanda.

PORTO DE LUANDA

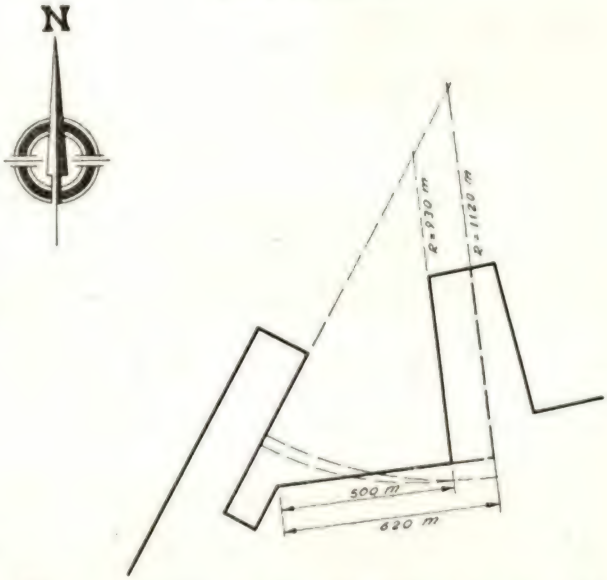


Fig. 4 — Esquema da doca triangular e sua ampliação

Ao contrário do que sucedia na doca de cabotagem estudada atrás, em que, em razão das suas proporções e da orientação da sua entrada, se tomou como possível apenas a hipótese de oscilação no sentido longitudinal, nas bacias que estamos a considerar agora convém admitir que possam oscilar tanto longitudinal como transversalmente. Com efeito, por um lado a sua largura é, em geral, maior que o seu comprimento e por outro, em face da orientação segundo a qual as ondulações de longo período podem penetrar na baía, é perfeitamente possível o estabelecimento duma oscilação estacionária entre os travessões que limitam as bacias.

No estudo que se segue admitiu-se que todas as bacias teriam os fundos dragados a (—10,5) e, portanto, uma profundidade sob o nível médio da ordem dos 11,5 m.

Analisemos primeiramente o problema do comprimento das bacias ou, por outras palavras, dos

MAGUE

CONSTRUÇÕES METALO-MECÂNICAS MAGUE, L.DA

(S. E. MONIZ DA MAIA & VAZ GUEDES, L.DA)

Alverca — Portugal

Guindaste portuário eléctrico de 10 t/20 m de alcance destinado ao Porto da Beira.
Montagem em fábrica para ensaio

•

PROJECTO E FABRICO DE

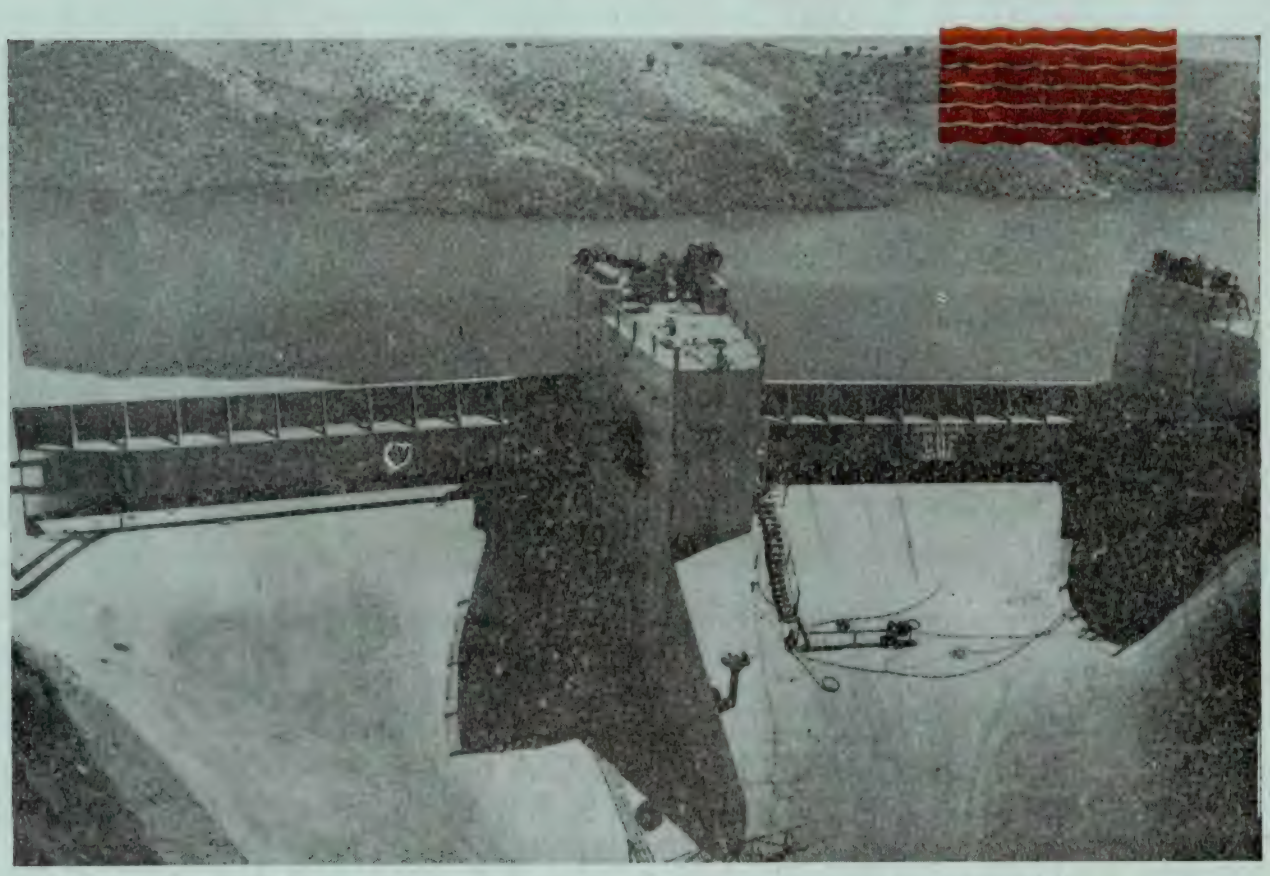
PONTES ROLANTES
GUINDASTES
GRUAS. DERRICKS E GUINCHOS
APARELHOS DE ELEVAÇÃO ESPECIAIS
CONSTRUÇÕES METÁLICAS PESADAS

COMPORTAS
TURBINAS
CONDUTAS FORÇADAS
BLINDAGENS

DIVISÃO METALO-MECÂNICA

COMPANHIA UNIÃO FABRIL

AVENIDA 24 DE JULHO, 170 — LISBOA



comporta da barragem do Maranhão construída pela companhia união fabril

travessões que as marginam. Trata-se de bacias «sobre-abertas» limitadas por obstáculos do tipo alargamento (a aumento de profundidade é muito gradual).

Nestas condições sabe-se que os períodos de oscilação própria são dados por:

$$T = \frac{4}{2k + D} \int_{o}^{d} \frac{dx}{\sqrt{g\,h\,(x)}}$$

em que os símbolos têm o significado que foi apontado atrás. No nosso caso, em que h=11,5 m, teremos que:

$$T = \frac{4}{2\,k + D} \times \frac{1}{\sqrt{9{,}8 \times 11{,}5}} \int_{o}^{d} dx =$$

$$= \frac{4}{2\,k + D} \times \frac{1}{10{,}6} \times d$$

O grau de abertura D da doca será dado por:

$$D = \frac{d - 0{,}2\,k \times 0{,}4\,(l + h)}{d + 0{,}4\,(l + h)}$$

Viu-se que 90 % das ondulações de longo período observadas na baía de Luanda têm períodos compreendidos entre 100 e 170 seg. com um máximo de frequência dos períodos da ordem dos 135 seg. Deste modo iremos determinar os valores do comprimento das bacias para os quais os períodos das oscilações próprias vêm cair dentro daquela gama. Para a obtenção do grau de abertura D, função das dimensões *d* e *l* das bacias, foi necessário arbitrar um valor para *l* e fazer algumas aproximações sucessivas, que não repetiremos aqui, para fixar o valor de *d*.

Para largura *l* das bacias tomou-se 600 m (na realidade será da ordem dos 450 m aos 750 m).

No caso da oscilação fundamental (k = 0) as aproximações sucessivas mostraram que *d* era da ordem de grandeza dos 130 m. Teremos então:

$$D = \frac{d - 0{,}2\,k \times 0{,}4\,(l + h)}{d \times 0{,}4\,(l + h)} =$$

$$= \frac{130}{130 + 0{,}4\,(600 + 11{,}5)} = 0{,}35$$

E virá:

$$T = \frac{4}{D} \times \frac{1}{10{,}6} \times d$$

Ou:

$$d = \frac{10{,}6 \times 0{,}35}{4}\,T = 0{,}93\,T \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - d = 93 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - d = 125 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - d = 158 \text{ m} \end{cases}$$

Teremos então que, se a bacia tiver um comprimento compreendido entre 90 e 160 m, o seu período fundamental de oscilação cairá na gama de períodos que mais frequentemente se manifestam em Luanda; o comprimento mais inconveniente será da ordem dos 125 m.

Convém contudo notar que, para este tipo de oscilação, em quarto de comprimento de onda, as zonas nodais encontram-se situadas à entrada das bacias e, portanto, junto da extremidade dos cais dos travessões, onde são menos inconvenientes.

Para a primeira harmónica (k = 1), as aproximações sucessivas mostraram que o valor de *d* era da ordem dos 970 m. Virá:

$$D = \frac{970 - 0{,}08\,(600 + 11{,}5)}{970 + 0{,}4\,(600 + 11{,}5)} = 0{,}76$$

E:

$$T = \frac{4}{2 + 0{,}76} \times \frac{1}{10{,}6} \times d$$

Donde:

$$d = \frac{10{,}6 \times 2{,}76}{4}\,T = 7{,}3\,T \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - d = 730 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - d = 987 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - d = 1.242 \text{ m} \end{cases}$$

Se a bacia tiver um comprimento compreendido entre 730 e 1.240 m poderá oscilar em ressonância, em primeira harmónica, excitada por uma ondulação frequentemente presente em Luanda. Convém notar que neste caso, já haverá nodos em plena bacia.

Para a segunda harmonica (k = 2), verifica-se que *d* é da ordem dos 1.700 m. Então:

$$D = \frac{1.700 - 0{,}16\,(600 + 11{,}5)}{1{,}700 + 0{,}4\,(600 + 11{,}5)} = 0{,}82$$

E:

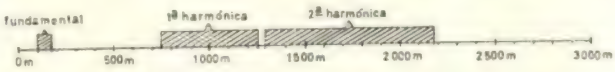
$$T = \frac{4}{4 + 0{,}82} \times \frac{1}{10{,}6} \times d$$

ou

$$d = \frac{10{,}6 \times 4{,}82}{4}\,T = 12{,}8\,T \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - d = 1.280 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - d = 1.725 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - d = 2.170 \text{ m} \end{cases}$$

Com comprimento compreendido entre 1.280 e 2.170 m a bacia poderá oscilar em segunda harmónica, excitada por uma ondulação que frequentemente se manifesta na baía de Luanda.

No diagrama seguinte estão indicados os valo-



res inconvenientes para o comprimento das bacias em estudo, com especial indicação dos valores

mais desfavoráveis, por corresponderem aos períodos mais frequentemente presentes na baía de Luanda.

Convirá então que o comprimento das bacias esteja compreendido entre os 200 e os 700 m, ou (o que não se afigura provável), que seja superior a 2.200 m.

Analisemos agora o problema da largura das bacias, procurando determinar os valores dessa grandeza, para os quais as mesmas são susceptíveis de entrar em ressonância, excitadas por ondulações de períodos compreendidos entre 100 e 170 seg.

A oscilação que se pode verificar entre dois travessões que limitam uma bacia e, portanto, paralelamente à sua entrada, é do tipo de bacia completamente fechada, em que o grau de abertura D é nulo. Os períodos próprios de oscilação serão dados por:

$$T = \frac{4}{2k} \int_0^d \frac{dx}{\sqrt{gh(x)}} = \frac{2}{k} \times$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{9{,}8 \times 11{,}5}} \times l = \frac{2}{10{,}6\ k} \times l$$

em que l, como foi apontado atrás, é a largura da bacia.

Para a oscilação fundamental ($k = 1$) teremos:

$$l = \frac{10{,}6}{2}\ T = 5{,}3\ T \qquad \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - l = 550 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - l = 716 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - l = 902 \text{ m} \end{cases}$$

Para a primeira harmónica ($k = 2$), virá:

$$l = \frac{21{,}2}{2}\ T = 10{,}6\ T \qquad \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - l = 1.060 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - l = 1.430 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - l = 1.800 \text{ m} \end{cases}$$

E para a segunda harmónica ($k = 3$):

$$l = \frac{31{,}8}{2}\ T = 15{,}9\ T \qquad \begin{cases} T = 100 \text{ seg.} - l = 1.590 \text{ m} \\ T = 135 \text{ seg.} - l = 2.150 \text{ m} \\ T = 170 \text{ seg.} - l = 2.700 \text{ m} \end{cases}$$

No diagrama seguinte encontram-se representados os valores inconvenientes para a largura das bacias:

Convém que as bacias tenham largura inferior a 500 m ou então compreendida entre os 900 e os 1.050 m. Em caso de absoluta necessidade aceita-se que tenham larguras até 1.160 m. Com efeito as larguras compreendidas entre 1.050 e 1.160 m correspondem a oscilações, em 1.ª harmónica, para um período (entre 100 e 110 seg) que não é muito frequente.

Claro está que tudo o que se acaba de expor a respeito das bacias rectangulares situadas a leste do primeiro travessão a construir tem validade apenas se a sua profundidade for de 11,5 m. Na hipótese da profundidade ser maior ou menor do que aquela os comprimentos e larguras inconvenientes ampliar-se-ão ou reduzir-se-ão proporcionalmente à raíz quadrada da relação entre as profundidades.

2.4 — *Conclusões. Estudos ulteriores.*

De tudo o que se acaba de expor, podemos concluir:

— nada há a objectar às características da doca de cabotagem.

— a bacia triangular prevista a leste do travessão actualmente existente tem dimensões que são consideradas inconvenientes; para obviar a este facto e tendo em conta os condicionamentos a respeitar, indicados pela Brigada de Estudos do Porto de Luanda, sugere-se que o segundo travessão seja deslocado de 120 m para nascente, paralelamente a si mesmo, aumentando assim o comprimento do cais do fundo da bacia de 500 m para 620 m.

— o comprimento das bacias rectangulares a construir para nascente do segundo travessão (e, portanto, o comprimento dos travessões que as limitam) deverá estar compreendido entre os 200 e os 700 m; convirá que a largura das mesmas bacias seja inferior a 500 m ou esteja compreendida entre 900 e 1.050 m, aceitando-se que se chegue até 1.160 m; estas indicações partem da hipótese de que o fundo dessas bacias ficará à cota (— 10,5), pois no caso contrário as dimensões indicadas deverão ser alteradas de forma directamente proporcional às raízes quadradas das profundidades das bacias.

— estas conclusões encontram-se sujeitas a confirmação a partir da obtenção dos resultados das observações dos marégrafos de rotação rápida actualmente em início de serviço; estas observações virão confirmar ou infirmar os resultados obtidos da análise dos registos do marégrafo que a Missão Hidrográfica de Angola e S. Tomé tem instalado junto do Departamento Marítimo.

DKM 2 — O taqueómetro de triangulação de círculo duplo (leitura directa 1 seg.) com múltiplas possibilidades de emprego: Triangulação II.-IV. ordem. Poligonação de precisão. Medição de distâncias por mira de base de invar ou por equipamento de dupla imagem. Observações astronómicas.
Óculo de grande alcance com 30 × de aumento e abertura de 45 mm.
O mais moderno sistema de eixos e de horizontalidade e aperfeiçoada construção do estativo. Operação de centragem muito simples com o novo tripé automático.
Peça o prospecto descritivo.

Kern SWISS

KERN — Instrumentos geodésicos de fama mundial pela perfeição técnica e precisão.

REPRESENTANTES PARA PORTUGAL:

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L.DA

RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO — TEL. 20254/5
RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — LISBOA — TEL. 53366

UNILENE

Os tubos de polietileno «UNILENE», os seus acessórios de plástico «UNI-PLAST» e o seu processo de montagem e soldadura estão aprovados pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil, para:

CANALIZAÇÕES DE ÁGUA — Proc. 217-III

E

CANALIZAÇÕES DE ESGOTO DOMÉSTICO — Proc. 228-III

UNILENE

SOCIEDADE FABRIL DE MATÉRIAS PLÁSTICAS

PORTO
RUA DO HEROÍSMO, 291
Telef. 5 26 71

LISBOA
RUA DA EMENDA, 19
Telef. 2 04 48

COIMBRA
AV. FERNÃO DE MAGALHÃES, 282
Telef. 2 69 84

C. D. U. 541.138 (084)

Domínios de predominância estável dos constituintes de sistemas químicos envolvendo soluções aquosas

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO
Eng. Quím.-Industrial (I. S. T.)
(Assistente do I. S. T.)

E PELOS ALUNOS DO 6.º ANO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Um dos mais fortes «pontos de apoio» de que o químico dispõe para o estudo das transformações químicas, são os conceitos e as leis da Termodinâmica. É certo que estes, por si só, não conseguem esclarecer o aspecto cinético das transformações mas, afirmando com segurança, o sentido possível duma reacção conduzem quer a estabelecer as condições necessárias à sua realização, quer a excluir todas as condições que as impediriam (ou seja, a evitar tentativas inúteis com realizações impossíveis), permitindo, pela simplicidade da sua formulação dar, à resolução dos problemas, uma concisão quase geométrica.

Deve-se essencialmente ao engenheiro belga M. Pourbaix [5] a aplicação dos métodos termodinâmicos ao estudo sistemático da previsão das reacções. A sua sistematização é das mais perfeitas, apresentando a vantagem de utilizar representações gráficas bastante simples, de leitura relativamente fácil, permitindo abranger ràpidamente grande número de condições «actuais». Os seus diagramas revelaram-se auxiliares tão poderosos no estudo das reacções que a Comissão Internacional de Termodinâmica e de Cinética Electroquímicas (C. I. T. C. E.), fundada em 1949, instituiu uma secção exclusivamente destinada ao cálculo e traçado respectivos. Esta secção, constituída por membros de vários países, e da qual se podem citar, entre outros, os nomes de M. Pourbaix, P. van Rysselberghe e G. Charlot, tem a sen cargo a preparação dum Atlas universal de diagramas «Potencial» — pH, referentes aos equilíbrios electroquímicos dos elementos do quadro periódico, bem como a sua pormenorizada interpretação.

Inúmeros são os problemas que os diagramas permitem resolver, de Química Analítica Electroquímica, Química Inorgânica, etc., mas a sua principal importância resulta da forte contribuição que trouxeram ao estudo da corrosão metálica.

Por todas estas razões, lembrámo-nos de publicar este trabalho, parte do qual constituíu matéria das aulas práticas da Cadeira de Electroquímica. Não nos teria sido possível, em tempo tão resumido, e está longe de ser essa a nossa intenção, proceder ao estudo pormenorizado de cada um dos sistemas que apresentamos; nem tão pouco nos foi possível abordar com maior profundidade as questões de corrosão que, dada a sua complexidade, nos limitámos a esboçar. O que procuramos essencialmente, é mostrar, através de exemplos variados e propositadamente escolhidos entre assuntos de carácter industrial ou da prática laboratorial corrente, o modo racional como, em certos casos, podem ser escolhidas as condições de efectivação dum dado processo, ou aquelas que devem ser evitadas por corresponderem a casos de manifesta impossibilidade.

1 — Previsão das reacções

Quando se estuda um sistema químico, muito especialmente se se trata dum sistema reversível, dos primeiros problemas que se põem são: quais as condições necessárias quer à existência quer predominância dos seus diversos constituintes; em que sentido evolucionará o sistema quando

em presença de outros sistemas susceptíveis de, com ele, reagir? Ou, resumindo em poucas palavras, como é possível prever as reacções?

Método termodinâmico. Sua aplicação aos sistemas eléctroquímicos

A resolução dos problemas mencionados pode ser conduzida por diversos caminhos, como se sabe, mas de entre todos o mais seguro, é aquele que, com base em leis de Termodinâmica, permite associar a «afinidade química» duma reacção, a uma grandeza energética intrínseca do sistema, a cuja variação se encontra fatalmente ligado o sentido da reacção.

É certo que o método termodinâmico não permite mais do que *prever*, isto é, afirmar quando uma reacção é possível ou impossível, *sem poder garantir, naquele caso, que ela realmente se dê.* Contudo estes conhecimentos são, por si só, suficientemente importantes e úteis, em grande número de casos, excepto quando se pretenda esclarecer o mecanismo das mesmas. Àparte esta, a maior objecção que se pode fazer ao método termodinâmico, é a deste implicar o conhecimento de grandezas que por serem, em certos casos, de difícil determinação experimental, são desconhecidas ou pouco precisas, o que nem sempre o torna praticável. Esta objecção assume porém, importância mais reduzida no caso dos sistemas electroquímicos, pois as características energéticas que estes apresentam e lhes são peculiares, se manifestam de modo acessível a medidas experimentais relativamente fáceis, rápidas e suficientemente precisas.

No estudo presente, procuramos mostrar que este método permite dar, à resolução dos problemas propostos, uma coordenação lógica. Contudo esta coordenação, actualmente, está ainda longe de se poder considerar geral, pois não abrange os sistemas irreversíveis; pode, no entanto, considerar-se como primeiro passo para uma sistematização mais completa.

Dentre todos, são os sistemas electroquimicos os que melhor se prestam para este estudo, pelo que nos ocuparemos deles exclusivamente.

Ao abordar este estudo pareceria natural partir directamente daquelas expressões que vão servir-lhe de base, sem retroceder até à respectiva origem, pois o método que vamos indicar repousa sobre relações de Termodinâmica e de Electroquímica sobejamente conhecidas e extremamente simples; porem a fim de fazer ressaltar os limites de validade da sua aplicação aos problemas visados, começaremos por recordar certos pontos essenciais, igualmente pormenorizando as condições em que as iremos utilizar.

Consideremos então um sistema electroquímico (1), o que equivale a admitir a existência de interfases capazes de se comportar como sede de reacções electroquímicas.

Ao estudo presente interessa exclusivamente o caso restrito duma única interfase, actuando como electrodo (2) «único».

Suponhamos que este sistema se encontra fora da acção sensível de qualquer campo eléctrico ou magnético externo mas sem que seja elèctricamente isolado, caso contrário não poderia haver reacção electroquímica, pois estas implicam sempre o trânsito de cargas através da interfase correspondente. Consideraremos assim que o sistema em questão, se encontra elèctricamente associado a outras interfases, *mas sem que estas possam interferir quìmicamente* com a primeira, associação esta, destinada simplesmente a permitir a circulação das cargas eléctricas. Consideraremos também o sistema aberto às massas, ou seja não isolado quìmicamente.

Suponhamos ainda, para maior generalidade, que contém α fases e n constituintes das diversas espécies 1 . . . i . . . n, suceptíveis de originar por *reacção electroquímica*, produtos das espécies 1′ . . . i′ . . . n′ segundo uma reacção reversível limitada, representada por uma equação da forma:

$$\nu_1 A_1 + \ldots \nu_i A_i + \ldots \nu_n A_n + \\ + n\varepsilon \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \ldots \nu'_i A' + \ldots \nu'_n A'_n \quad (1.1)$$

o que implica, evidentemente, que alguns, pelo menos, dos constituintes se encontrem sobre a forma ionisada; n representa o número de Fara-

(1) Às temperaturas ambientes. Põe-se de parte o caso de electrólitos em fusão. Consideramos exclusivamente sistemas envolvendo soluções aquosas.

(2) Consideramos electrodo «único» aquele onde só se pode passar, em cada instante, uma única reacção electroquímica (ou puramente química).

days que atravessam a interfase quando a reacção avança de 1 dedonder (1).

Admítamos também, como ponto fundamental, que o sistema se comporta como «perfeitamente reversível» isto é, *que o trânsito de cargas através da interfase não altera a sua micro-estrutura*, e tratêmo-lo como sistema termodinâmico, escolhendo como variáveis definidoras a pressão, a temperatura e o número de moles de cada constituinte; e como função de estado o potencial termodinâmico a pressão constante, G, função que nas condições fixadas é a que melhor se presta para traduzir as condições de possibilidade dum fenómeno natural e cuja variação mede a *energia-útil* do processo.

Então considerando uma transformação isotérmica e isóbara será, representado por k qualquer dos constituintes indiferentemente, quer se trate de reagentes quer dos productos:

$$dG = \Sigma_\alpha \Sigma_k \nu_k^\alpha \mu_k^\alpha \qquad (1\text{-}2)$$

ou ainda, explicitando-a de forma a distinguir entre a contribuição destes e daqueles:

$$dG = \Sigma_\alpha \Sigma_{i'} \nu_i'^\alpha \mu_i'^\alpha - \Sigma_\alpha \Sigma_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha \qquad (1\text{-}3)$$

expressão que traduz a aditividade dos potenciais químicos μ, e é extremamente importante por permitir relacionar a variação energética do sistema com a sua composição química. De facto, se em (3) se substituirem estes potenciais pela sua expressão (2) em função das respectivas actividades individuais, obter-se-à a conhecida expressão da isotérmica de Vant'Hoff, a qual se poderá escrever considerando agora uma variação finita:

$$\Delta G = \Delta G_o + R\,T \ln \frac{\Pi_\alpha \Pi_{i'} \left(a_i'^\alpha\right)^{\nu_i'^\alpha}}{\Pi_\alpha \Pi_i \left(a_i^\alpha\right)^{\nu_i^\alpha}} \qquad (1\text{-}4)$$

(1) *Dedonder* nome recentemente proposto como unidade de avanço duma reacção, em homenagem a Theophile De Donder.

Definição. Quando uma reacção progride de tal modo que os productos se formam em quantidades iguais aos respectivos coeficientes estequometricos diz-se que avançou 1 dedonder.

(2) É bem conhecida a expressão $\mu_k = \mu_{ok} + R\,T \ln a_k$ onde as letras tem o significado habitual; μ_k representa, no caso considerado um potencial molar, em virtude das variaveis escolhidas.

O termo ΔG_o representa, como é sabido, a energia útil do sistema quando este se encontra num estado bem determinado, habitualmente designado por Estado de Base (1), ou Estado Normal de Referência, arbitràriamente escolhido.

Será

$$A\,G_o = -\,R\,T \ln K \qquad (1-5)$$

representando por K a constante termodinâmica de equilíbrio da reacção que se pode escrever:

$$K = \left[\frac{\Pi_\alpha \Pi_i'' \left(a_i'^\alpha\right)^{\nu_i'^\alpha}}{\Pi_\alpha \Pi_i \left(a_i^\alpha\right)^{\nu_i^\alpha}}\right]_e \qquad (1-6)$$

A expressão (1-4) é absolutamente geral, sem que exprima especìficamente qual a natureza da variação energética que se deu. Ora para os sistemas em estudo, é fácil mostrar que, quando uma interfase obececendo as condições prèviamente mencionadas, é lugar duma reacção electroquímica expontânea do tipo (1 — 1) o decréscimo da energia útil do sistema é igual ao producto da carga reaccional por uma grandeza *E* representativa do *valor relativo* da «tensão eléctrica interna» da interfase, também denominada «potencial de electrodo»

$$-\Delta G = n\,F\,E \qquad (1-7)$$

A necessidade de considerar o valor relativo e não o valor absoluto desta tensão, resulta, de se procurar uma expressão analítica onde figurem grandezas de fácil determinação experimental, e é bem sabido que a tensão eléctrica interna duma interfase formada por constituintes de naturezas químicas, diversas, não é acessível a medidas experimentais, como tão pouco é possivel calculá-la teòricamente.

Este valor por ser relativo, é evidentemente convencional. Adoptaremos então, para esta grandeza *E*, a escala do Hidrogénio. Utilizamos também a *Convenção Europeia de Sinal* (3) atribuída aos

(1) Os povos de língua inglesa usam a designação de «Standard State».

(2) Afim de não alongar esta exposição, não entraremos em pormenores a respeito do significado real desta grandeza cuja designação de «tensão eléctrica interna, relativa» é recomendada pela C. I. T. C. E. [9]. Basta-nos considerar, para o fim em vista, que representa o factor de Intensidade da energia.

(3) A C. I. T. C. E. recomenda esta convenção, que é a mais lógica, e que tende a ser universalmente aceite

«potenciais de electrodo». Segundo esta convenção, *o sinal positivo de* E, *traduz a tendência positiva para o sistema evolucionar no sentido directo* da (reacção 1 — 1).

Então, atendendo, a (1 — 4), (1 — 5) e (1 — 7) e a estas convenções obter-se-á a expressão electroquímica da isotérmica de Vant'Hoff, que se pode escrever:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi_\alpha \Pi_i (a_i^\alpha)^{\nu_i^\alpha}}{\Pi_\alpha \Pi_i' (a_i'^\alpha)^{\nu_i^\alpha}} \qquad (1-8)$$

Onde E_0 é uma constante denominada «tensão relativa de referência» (ou «potencial normal») e representa o valor de equilíbrio da tensão relativa da interfase quando todos os constituintes dissolvidos se encontram com a concentração molal unitária, os constituintes sólidos no estado puro e sob a forma termodinâmicamente estável à pressão de 1 atmosfera, e os constituintes gasosos à fugacidade de 1 atmosfera.

Teòricamente a determinação do valor de E_0 não constitui dificuldade de maior quando se conheça a energia útil no Estado de Referência ou a constante de equilíbrio da reacção na interfase; de facto (1-5), (1-6) e (1-8) permitem escrever:

$$E_0 = -\frac{\Delta G_0}{nF} \qquad (1\text{-}9)$$

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \qquad (1\text{-}10)$$

Ver-se-á adiante, de modo mais explícito, como utilizar estas relações.

Pode-se pois dizer agora que a grandeza E, denominada «tensão eléctrica interna» ou «potencial de electrodo» é a grandeza mais representativa dum sistema electroquímico, não só sob o ponto de vista energético como por se encontrar ligada a variáveis directamente dependentes da composição química daquele.

Com efeito, porque, *o sistema (por hipótese) não pode receber energia eléctrica do meio exterior,* qualquer variação de «potencial de electrodo» só é possível à custa duma reacção química na interfase.

Deste modo podemos afirmar:

a) Uma «tensão relativa interna», ou seja, um «potencial de electrodo», é um indicador (físico) de actividades.

b) Esta mesma grandeza, representando o factor de intensidade da energia do sistema, permite avaliar a afinidade (1) química da reacção correspondente, se se conhecer o número de cargas transportadas, pois que sendo:

$$A = -\Delta G$$

vem:

$$E\,nF = A$$

É sob estes dois aspectos que a expressão (1-8) é extremamente importante, porque equacionando duas grandezas, a_k e E, cujas variações são acessíveis à experiência directa, permite não só prever, como também comprovar (isto, ainda que nem sempre) o sentido da evolução dos sistemas.

Dela resultam diversas consequências de entre as quais embora evidentes, infinitamente simples, e bem conhecidas, não deixaremos de acentuar as seguintes:

1.º) *O aumento do «potencial de electrodo» correspondendo ao aumento da actividade das formas oxidadas (convenção europeia do sinal) traduz que na interfase se passou uma oxidação.*

No caso de certas substâncias sólidas (metais por exemplo) a oxidação corresponde à sua dissolução, pelo que se pode dizer que o *«potencial de electrodo» é um «agente de dissolução»* (2).

2.º) Como considerámos *sistemas não isolados quìmicamente* poderemos também dizer: *Uma reacção entre dois sistemas electroquímicos dar-se-à no sentido directo, quando a diferença dos seus potenciais de electrodo for positiva*

---

(1) Seria mais lógico e mais cómodo, especialmente por não originar confusões, usar nos problemas de química a função De Donder, afinidade, habitualmente designada por A. Esta tende a generalizar-se, muito especialmente entre os físicos da Escola de Bruxelas (I. Prigogine; P. van Rysselberghe); mais particularmente ainda nas questões de Electroquímica devido impulso que lhes tem sido dado por P. van Rysselberghe.

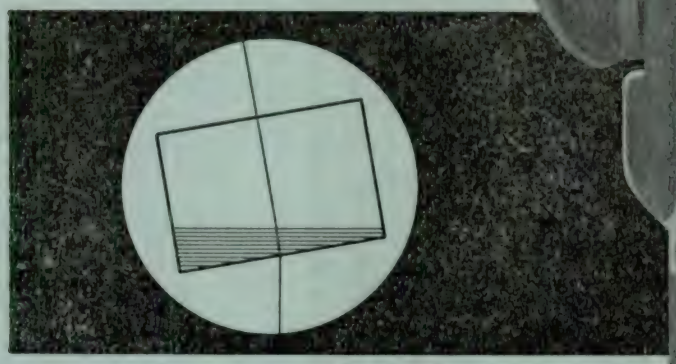
(2) Na verdade E só actua como agente no caso dos sistemas que recebem energia eléctrica duma fonte exterior; no caso contrário o aumento de E só pode resultar da interacção de outros sistemas químicos com o sistema considerado; contudo o potencial E reflete-se nessa acção.

O NOVO TEODOLITO

Wild T 1-A

com calagem
zenital automática

O teodolito com os aperfeiçoamentos mais modernos, permitindo medições mais fáceis, rápidas e mais exactas



Automatismo duma concepção surpreendentemente simples: Prisma com líquido sem partes mecânicas, sem desgaste, sem desarranjos sem reparações.

Detalhes no prospecto Th 154

WILD
HEERBRUGG

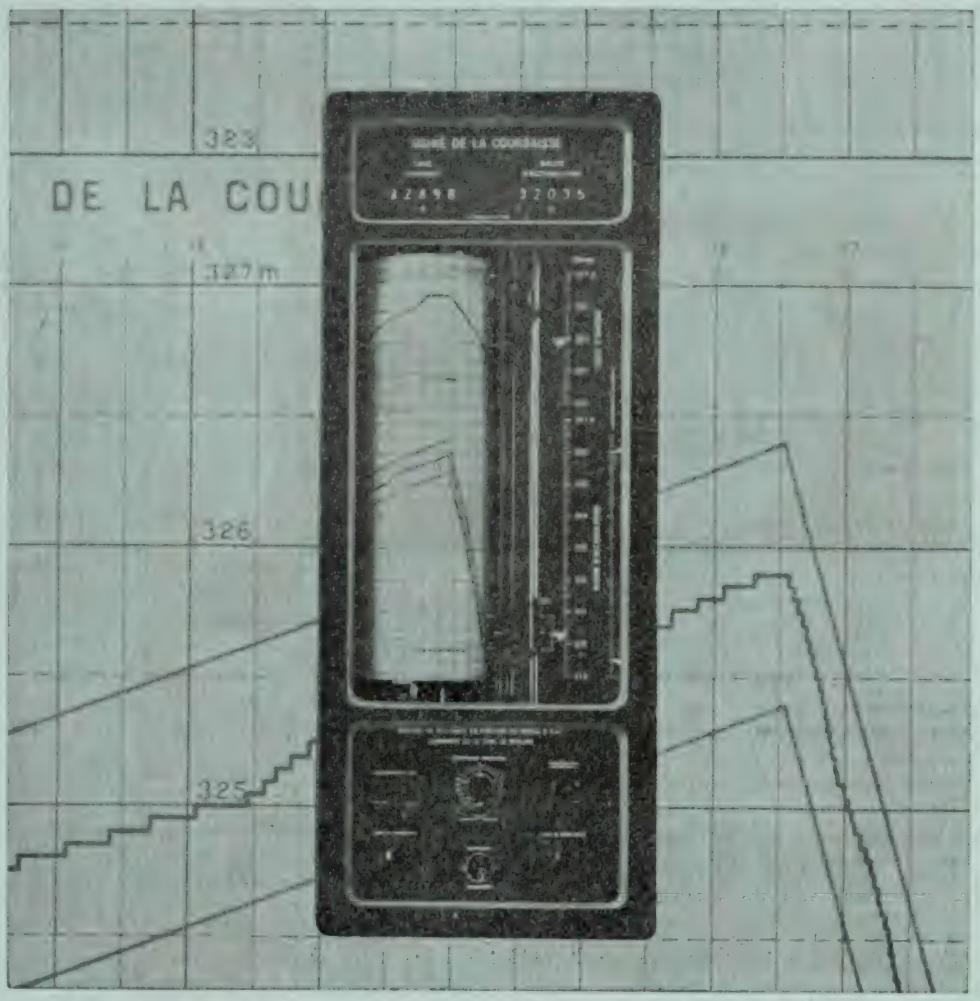
Solicitem catálogo ou demonstração ao representante exclusivo:

WILD PORTUGAL, L.DA

LISBOA — PRAÇA DAS ÁGUAS LIVRES, 8, S/L 6 — Tel. 68 1127

FR. RITTMEYER S. A.

Fabricantes de equipamento de controle para serviços de distribuição de água, barragens, etc.



Teleregistador de nível combinado com teleregulação automática de potência da Central Hidroeléctrica de la Courbaisse (Alpes marítimos)

REPRESENTANTES:

FACTO, LDA.

R. DA MADALENA, 46-2.º — LISBOA

(visto para estes se ter adoptado a convenção europeia de sinal).

E porque fundamentalmente as reacções electroquímicas primárias, ou seja, as que se passam nas interfases, se podem, num sentido mais lato, considerar exclusivamente como oxidações (1) e reduções, poder-se-á ainda dizer:

3.º) *A forma oxidada dum sistema, será capaz de oxidar a forma reduzida de qualquer outro sistema de oxidação-redução, cujo potencial de oxidação-redução seja inferior ao seu.*

O mesmo se passará, mas de modo inverso, com as formas reduzidas e oxidadas dos mesmos sistemas.

4.º) *Quando duas (ou mais) formas redutoras se encontram misturadas e se lhes adiciona uma forma oxidada capaz de reagir com aquelas, a oxidação é preferencial* (2), *e, das duas, a primeira a ser oxidada será aquela que pertencer ao sistema de mais baixo potencial.*

Estas afirmações podem resumir-se da seguinte forma, como é sabido:

$\Delta E = 0$ O sistema está em equilíbrio.

$\Delta E > 0$ A afinidade da reacção no sentido directo é positiva e o sistema tende a evolucionar expontâneamente neste sentido.

$\Delta E < 0$ A evolução expontânea do sistema no sentido 1 é impossível.

2 — Estabilidade dos constituintes dum sistema envolvendo soluções aquosas

O termo «estabilidade» é aqui usado no sentido químico, referindo-se à natureza íntima da substância à qual se aplica, mas é um conceito relativo encontrando-se ligado ao meio no qual essa substância se encontra; evidentemente que uma mesma substância pode ser estável perante os constituintes dum sistema e não o ser perante outros, facto este absolutamente geral. No caso dos sistemas químicos em solução aquosa apresenta especial interesse, por razões que adiante melhor se compreenderão, considerar a estabilidade dos constituintes dum sistema relativamente à água.

A presença da água um sistema químico tem consequências muito variadas em virtude das suas diversas propriedades físico-químicos que lhe permitam actuar, entre outras, das seguintes maneiras:

a) Como sistema ácido-base;
b) Como sistema de oxidação-redução embora lento;
c) Como solvente pròpriamente dito presidindo às dissoluções iónicas e ainda pela sua acção polar de hidratação.

Este conjunto de propriedades leva a considera-la como sistema independente.

A sua actuação mais enérgica é a primeira, e deve-se ao facto de ser um solvente antiprótico isto é, tanto se poder comportar como dador quer como aceitante de iões de hidrogénio.

Devido a esta dupla acção os iões da água estão sempre presentes num meio aquoso e dadas as propriedades que lhes são peculiares, têm acção preponderante sobre os estados de equilíbrio das diversas formas sólidas ou dissolvidas. Como se sabe a sua «acção de massa iónica» é tão decisiva que grande número de substâncias só é *estável* para determinados valores das actividades daqueles iões. Assim por influência destes iões, a actividade dum constituinte, sólido ou dissolvido pode ser ràpidamente diminuída ou aumentada, variações estas que se irão reflectir no equilíbrio electroquímico da interfase, e se traduzirão por variações mais ou menos bruscas de E.

Quanto à acção óxido-redutora da água pode dizer-se que é menos enérgica do que a sua acção ácido-base, embora este termo nada represente de quantitativo nem seja possível comparar acções tão diversas; deverá antes dizer-se talvez, mais restrita. Isto deve-se a duas causas perfeitamente distintas como adiante se verá.

(1) É certo que, com rigor, estas afirmações só se podem aplicar sem restrições ao caso dos sistemas redox (isto é, cujos constituintes são formas dissolvidas) pois que nos outros casos há sempre a contar com as interferências provocadas pelos diversos estados de superfície dos sólidos.

(2) Excluímos aqui o caso de certas interfases que se podem comportar como poli-electrodos e que apresentam um «potencial misto» resultante de duas reacções competitivas.

Apesar de tudo, a acção óxido-reductora da água poderá também influenciar a estabilidade de certos constituintes de alguns sistemas acção da qual resulta a decomposição da própria água.

Convém pois ao estudar um meio aquoso, não só atender às influências possíveis da água, como faze-lo de modo a poder avaliar quantitativamente essas influências. Daqui a importância do p H das soluções, como dos potenciais de oxidação-redução da própria água.

Ver-se-á adiante como se poderá estudar um sistema em que a água intervem como constituinte, de modo a pôr em evidência a sua influência quantitativa sobre a estabilidade dos outros constituintes. Embora no estudo presente só consideremos a influência dos sistemas da água sobre a estabilidade dos constituintes, interessa em muitos outros casos estudar a influência de outros factores. Por exemplo, no caso da estabilidade dos complexos tem influência primordial a actividade dos iões complexantes.

O método de estudo que a seguir indicamos, é aplicável a qualquer caso.

3 — Representações gráficas

As observações anteriores permitem pôr, em evidência, a importância de três grandezas ligadas ao equilíbrio termodinâmico dum sistema electroquímico: a «tensão eléctrica interna» da interfase, característica global do sistema e índice das respectivas propriedades oxido-reductoras; o p H, índice das propriedades acidobase do meio líquido (neste caso, do meio aquoso); e as actividades dos constituintes dependentes da composição do sistema e estreitamente ligados à própria tensão eléctrica da interfase.

Deste modo, uma vez conhecida a composição actual dum sistema, o seu p H e a sua tensão eléctrica, será sempre possível saber:

1.º) Se o sistema se econtra em equilíbrio ou em reacção.

2.º) A predominância de cada constituinte.

A prática demonstra, largo número de sistemas, que cada um dos respectivos constituintes apresenta sobre os outros, predominância estável dentro de vastos intervalos de variação de qualquer daquelas grandezas, isto é, de E e de p H. Basta observar a equação (1-8) para verificar que assim pode acontecer; porém estes factos tornam-se muito mais evidentes quando se utilizam representações gráficas daquela equação.

3-1 — Diagramas «Potencial»-p H — Sua construção

Vários são as maneiras por que se pode pôr gràficamente em evidência a mútua influência das variáveis que figuram na equação (1-8). Por exemplo:, o estudo de inúmeros sistemas de oxidação-redução bioquímicos foram estudados por Clark [2], Michaelis [3], e Wurmser [4], com base em curvas «potencial-redox - p H».

Deve-se, porém, a M. Pourbaix [5] as mais completas representações gráficas neste mesmo plano, as quais permitem englobar sistemàticamente num único diagrama, todos os estados de oxidações-redução referentes a todas as formas oxidadas e reduzidas, que um mesmo elemento químico pode formar com dado reagente. Os diagramas de Pourbaix são construido de modo que cada linha — uma recta — represente condições de equilíbrio entre duas formas, apenas, do sistema global; estes equilíbrios podem ser do tipo ácido-base ou do tipo oxidação-redução. Resulta que o encontro de linhas com formas comuns, delimita zonas de estabilidade de cada uma delas; esta constitui uma das particularidades mais importantes dos seus diagramas.

a) *Cálculo das rectas correspondentes aos equilíbrios de oxidação-redução*

Convém dar à equação (1-8) uma forma mais concreta e mais habitual atendendo a que cada linha corresponde a uma única interfase com um número restrito de constituintes; admitamos que para estes, no seu equilíbrio apenas podem intervir os iões de hidrogénio (1), a água e duas formas duma mesma substância química com graus diversos de oxidação, que representaremos abreviadamente por OX (2) e por Red (3).

Então, *fazendo intervir os electrões no 1.º membro a fim de respeitar a Convenção Europeia de Sinal*, a equação 1-1 escrever-se-á:

$$a\,OX + m\,H^+ \; n\,\varepsilon \rightleftarrows b\,Red + p\,OH_2 \qquad (3\text{-}1)$$

(1) Representaremos o ião de hidrogénio simplesmente por H+ a fim de simplificar a escrita.

(2) Sólida ou disolvida, oxigenada ou não.

(3) Sólida ou dissolvida, metálica (quando sólida) ou não.

onde m e p são geralmente inteiros e dígitos podendo ser positivos ou negativos.

a, b e n são sempre números positivos geralmente inteiros e quase sempre dígitos.

Portanto a expressão correspondente a (1-8) será:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)^a}{(Red)^b} - \frac{m}{n} \cdot \frac{RT}{F} 2{,}3\ pH \quad (3\text{-}2)$$

supondo a solução suficientemente diluída de modo a poder considerar-se constante a actividade da água.

b) *Cálculo das rectas correspondentes aos equilíbrios que se dão sem oxidação-redução.*

Qualquer constituinte, independentemente de comparticipar num equilíbrio de oxidação-redução pode ser envolvido num equilíbrio base-acido, comportando-se como dador ou aceitante de iões de hidrogénio. Poderemos escrever a equação correspondente representando agora por A e D respectivamente as formas que funcionam como aceitantes e como dadoras:

$$a\,A + m\,H^+ \rightleftarrows b\,D + p\,OH_2 \quad (3\text{-}3)$$

equilíbrio que será traduzido por uma expressão analítica da forma:

$$\log \frac{(D)^b}{(A)^a} = \log K - m\ pH \quad (3\text{-}4)$$

c) *Representação das rectas no plano E — pH*

A construção do diagrama implica a representação das equações (3-2) e (3-4) sob a forma de recta, o que é fácil quando se fixa prèviamente uma relação, arbitràriamente escolhida para os quocientes $\frac{(OX)^a}{(Red)^b}$ e $\frac{(D)^b}{(A)^a}$; em geral, por ser mais cómodo para o traçado inicial das rectas escolhem-se os valores que anulam o termo logarítmico correspondente mas podem dar-se outros valores quaisquer, o que equivale a poder traçar uma família de rectas paralelas correspondentes às diversas relações das actividades.

1.º) Caso dos equilíbrios ácido base — Não oferece qualquer dúvida a representação das rectas correspondentes, que serão paralelas ao eixo das potenciais visto os respectivos equilíbrios serem independentes destes.

2.º) Caso dos equilíbrios de oxidação-redução — Se se anular o termo $\ln \frac{(OX)^a}{(Red)^b}$, a recta só depende de E_0, que representará a ordenada na origem, e do pH; o seu coeficiente angular só variará com m:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_T = -m \frac{RT}{F} \cdot 2, 3 \ldots$$

Então se:

$m = 0 \rightarrow$ equilíbrio independente de pH; recta paralela ao eixo do pH

$m > 0 \rightarrow$ recta inclinada formando com este eixo um ângulo $> 90°$; E varia com pH

$m < 0 \rightarrow$ recta inclinada formando com o mesmo eixo um ângulo $< 90°$; E varia tambem com pH

c) *Domínios de predominância*

A posição das linhas representativas de cada equilíbrio não são rígidas; o seu deslocamento pode fazer-se paralelamente a si próprias a partir duma origem que corresponda aos valores fixados para os quocientes das actividades capazes de anular os termos logarítmicos.

Esta representação oferece a vantagem de poder traduzir as variações de E (ou de pH) quando se fazem variar aquelas e ainda a de mostrar que cada zona do plano E — pH delimitada por rectas representativas de equilíbrios em que intervém um mesmo constituinte representa também além da estabilidade a predominância desse constituinte. Cada ponto do plano possui três coordenadas, duas de referência aos eixos ortogonais e uma terceira em relação às rectas fronteiras de cada domínio; assim uma forma predominará tanto mais sobre as outras quanto mais afastado se encontrar o ponto representativo do sistema das linhas fronteiras do domínio. Com efeito, considerando a concentração 10^{-6} moles/L como limite de detecção analítica corrente para as formas dissolvidas, a distância entre cada linha correspondente à variação de 10 unidades de concentrações molar é de $\frac{0{,}059}{z}$ volts, para os iões de valência z à temperatura de 25° C, donde resulta que a varia-

ção das actividades desde 1 molar até 10^{-6} m ocupem dimensões do plano geralmente restritas em relação à área de cada domínio. A zona corresponde à estabilidade dum dado constituinte delimitada pelas linhas de concentração 10^{-6},

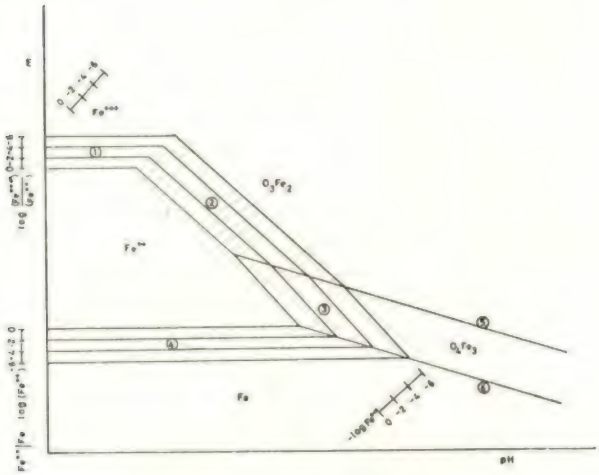


Fig. 1 — Escala de actividades

representa pois também o *domínio de predominância da forma respectiva.*

A fig. 1 que representa parte dum diagrama do sistema ferro-água mostra que, em qualquer ponto abaixo da linha (1) correspondente à relação $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} = 10^{-6}$, a forma férrica é pràticamente inexistente. A zona delimitada pelas linhas (1), (2), (3) e (4) representa pois a zona de predominância dos iões ferrosos.

d) *Posição relativa de sistemas diversos num plano E – pH*

Do que se disse anteriormente, resulta que a posição relativa das rectas num diagrama permite-nos concluir (1) acerca da possibilidade ou impossibilidade de reacções entre os constituintes dos sistemas que cada recta representa.

Vejamos por exemplo:

1.º) *Representação gráfica da propriedade mencionada em 1, alínea (3):*

Duas rectas I e II no plano E — pH, não paralelas ao eixo dos potenciais serão representativas de dois sistemas de oxidação-redução 1 e 2; Considerando as rectas passando pela coordenada zero das actividades, dois casos se podem dar:

A) Fig. 2 — As rectas nunca se cruzam no plano E — pH, *a propriedade enunciada é sempre possível, qualquer que seja o pH.*

$E_1 > E_2$

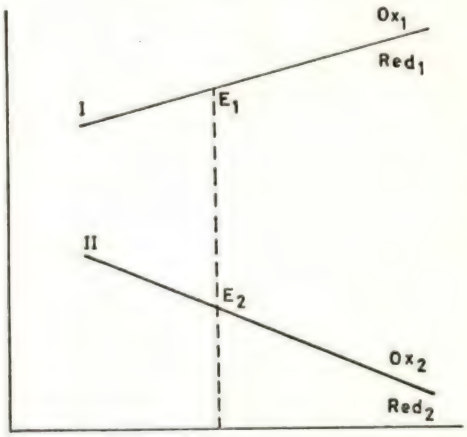


Fig. 2 — O oxidante (1) tende a oxidar o redutor (2)

B) As rectas cruzam-se num ponto do plano de abscissa $(pH)_x$; *a relação enunciada é verdadeira para valores de:*

$$pH > (pH)_x$$

A relação inverte-se para

$$pH < (pH)_x$$

e é o sistema 2 que passa a ser oxidante (Fig. 3).

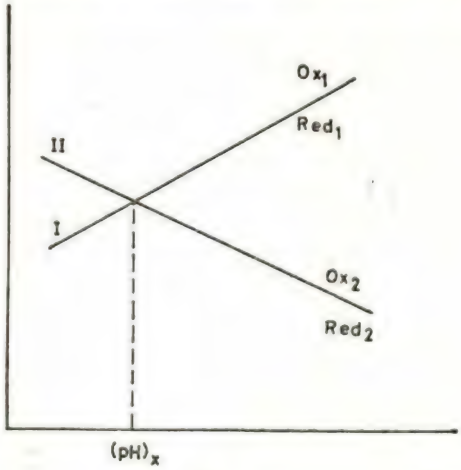
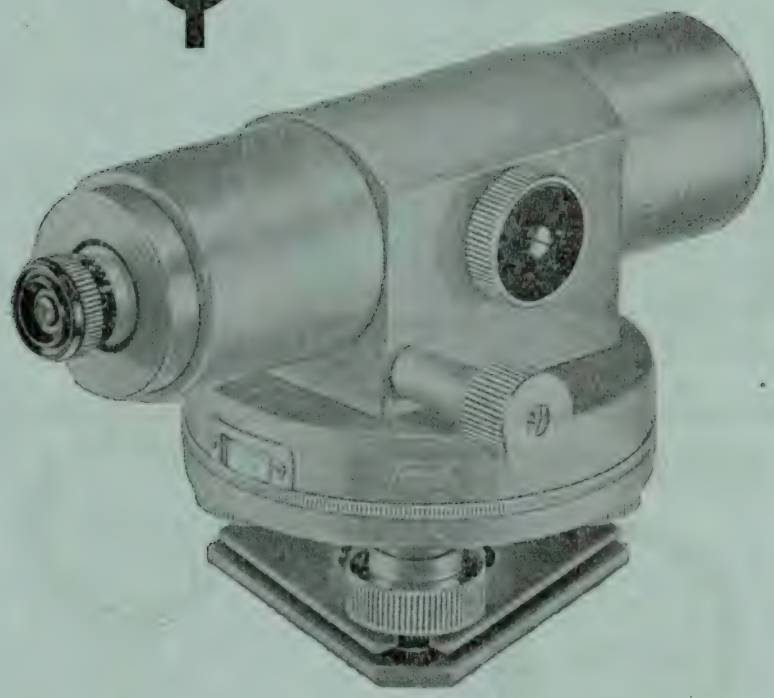


Fig. 3

Este caso põe bem em evidência a influência que o pH pode ter sobre a «força oxidante» de certos sistemas óxido-reductores.

NÍVEL AUTOMÁTICO

Otto-Fennel



Moderno aparelho equipado com um sistema prismático pendular, colocando automàticamente a linha de mira na sua posição horizontal.

A simplicidade e robustez do processo utilizado e o seu grande rendimento de trabalho, tornam este aparelho excepcionalmente dotado para todos os nivelamentos técnicos

CARACTERÍSTICAS

Luneta — Nivelamento com focagem interna, óptica tratada, imagem direita Comprimento 200 mm Ampliação 20 x. abertura da objectiva 25 mm. Distância mínima de mira 2,5 m. Constante de adição zero. Constante de multiplicação 100

Círculo horizontal — Diâmetro 100 mm. Graduação 1° 1 g.
Leitura directa 1° 1 g. Leitura por avaliação 6 10°

Sensibilidade do nível esférico: 8′
Tripe extensível, caixa metálica com pequenos acessórios
Pesos· aparelho 2 kg, caixa 2,400 kg; tripé 5,200 kg

REPRESENTANTES

PAPELARIA FERNANDES — S. A. R. L.

L. DO RATO, 13 — TEL. 68 21 31 / 39 — R. DO OURO, 145 — TEL. 2 83 61 / 2 60 66

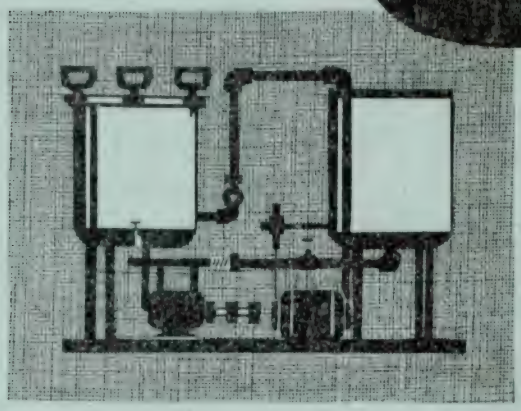
LISBOA

filtros FILFRO, L.da

ALGUMAS DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES:

Água • Açúcar • Óleos vegetais, animais e minerais • Cerveja
Sabão líquido • Resinas naturais e sintéticas • Vinhos • Vinagre
Glicerina • Tintas • Vernizes
Sumos de frutos • Xaropes
Azeite • Industria química

FILTROS NACIONAIS PARA TODOS OS PROBLEMAS DE FILTRAÇÃO



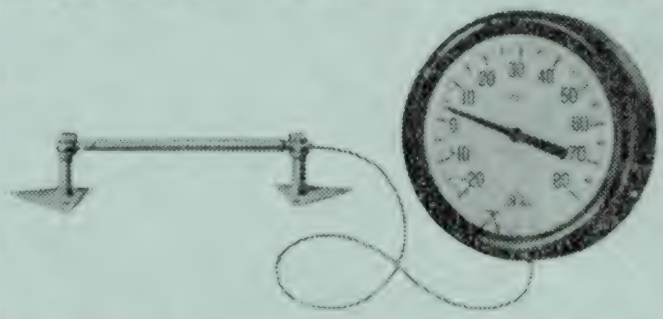
Inteiramente fabricados em Portugal, por técnicos e operários portugueses, segundo a patente port. n.º 29.917

Dezenas de instalações a funcionar no país atestam a sua excelente qualidade.

RUA CAPITÃO FILIPE DE SOUSA, 128
CALDAS DA RAINHA

FILTROS FILFRO, L.da PORTUGAL

Leituras claras e rigorosas



Termómetros de mostrador para todos os fins industriais com a garantia NEGRETTI & ZAMBRA quanto a precisão e robustez.
À esquerda, um dos novos tipos "Standard" e, à direita, um dos modelos próprios para motores Diesel — apenas dois exemplos de uma larga gama abrangendo centenas de modelos.
Grande variedade de modelos para entrega imediata na fábrica.

NEGRETTI & ZAMBRA

Peça catálogo em Português aos *Representantes exclusivos em Portugal* e Provincias Ultramarinas:
MARTIN LESLIE & CIA. LDA.
Campo das Cebolas, 43 3.º D. - LISBOA-2
Tel. 3 28 24 e 3 52 34

Sede: NEGRETTI & ZAMBRA LTD.
Regent Street, London W.1

2.º caso) — *Duas rectas representativas de sistemas* com constituinte comum, cruzando-se no plano.

É fácil verificar que no caso representado na fig. 4 à direita de $(pH)_x$ o domínio de predominância entre as duas rectas corresponde à forma OX_2 e que à esquerda de $(pH)_x$ o domínio compreendido entre as duas rectas pertence à forma OX_1.

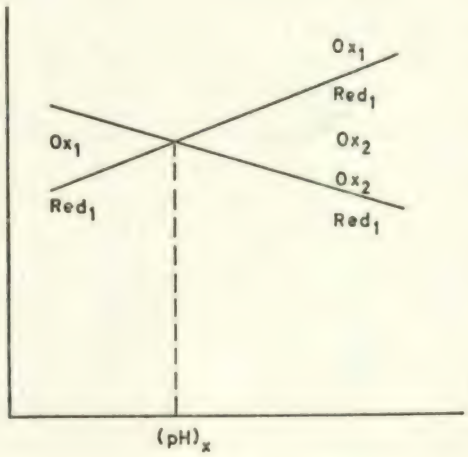


Fig. 4

Estes e outros casos mais complicados aparecem correntemente no cálculo dos diagramas e conduzem à escolha dos domínios de predominância de cada forma, ou permitem interpretar as propriedades dos sistemas que as rectas representam. Exemplos mais concretos serão dados a propósito dos diagramas dos metais que adiante se seguem.

3-2. Cálculo de constantes. Tabelas

O uso prático das equações (3-2) e (3-4) implica o conhecimento das constantes E_o e K; igualmente na primeira destas equações intervém frequentemente o quociente $\frac{RT}{F} \cdot 2, 3 \ldots$ pelo que convém calculá-lo duma vez por todas, a uma dada temperatura.

Quanto ao valor de E_o, as relações (1-9) e (1-10) mostram que pode ser obtido ou a partir de dados energéticos, ou à custa de dados de equilíbrio.

No primeiro caso, o cálculo de E_o pode-se fazer, dadas as propriedades aditivas dos potenciais termodinâmicos, a partir das energias úteis de formação (energias parciais molares) de cada constituinte referidos ao mesmo Estado de Base. Porque este estado se refere habitualmente a concentrações ou a pressões unitárias, aqueles valores confundem-se com os potenciais químicos dos constituintes na mesma base.

Assim, a energia global do sistema poderá calcular-se por uma relação genérica da forma

$$\Delta G_o = \Sigma_\alpha \, \Sigma_k \, \nu^\alpha_k \, (\Delta G^\alpha_{ok})_f \qquad (3\text{-}5)$$

ou, o que é numèricamente idêntico; pela relação:

$$\Delta G_o = \Sigma_\alpha \, \Sigma_{i'} \, \nu'^\alpha_i \, \mu'^\alpha_{oi} - \Sigma_\alpha \, \Sigma_i \, \nu^\alpha_i \, \mu^\alpha_{oi} \qquad (3\text{-}6)$$

ΔG_{ok} pode ser calculado ainda por dados termoquímicos uma vez conhecida a entalpia de formação do constituinte k à temperatura considerada, bem como a entropia.

$$\Delta G_{ok} = \Delta H_{ok} - T \Delta S_{ok}$$

Igualmente se pode calcular K pela relação (1-5). Com efeito

$$\ln K = - \frac{\Delta G_o}{RT} \qquad (3\text{-}7)$$

Unidades. Tabelas — Em muitos casos os valores de E_o e de K encontram-se já em tabelas; o mesmo acontece com $(\Delta G_o)_f$.

As actuais melhores colectâneas destes valores, por mais completas e pela confiança que merecem os seus autores são:

«Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties», publicados pelo National Bureau of Standards [6].

«Oxidations Potentials» — Latimer [7] e [8].

Para o nosso trabalho seleccionámos, destas tabelas, os valores a seguir mencionados para as constantes necessárias aos cálculos de E_o e de K, a partir das expressões (3-5), (3-6) e (3-7).

Escolheu-se para unidade de tensão eléctrica o volt internacional (unidade habitualmente usada nos cálculos mais correntes; a temperatura de referência usada foi a de 20° C à qual todas as constantes foram determinadas.

Faraday — $F = 96501$ joules int. (volt int.)$^{-1}$ (equiv.)$^{-1}$ [6]

$F = 23068$ cal (volt int.)$^{-1}$ (equiv.)$^{-1}$ (calculado)

1 caloria (def.) = 4,1833 joules int. [7]

$R = 8{,}3118$ joules int. (grau)$^{-1}$ (mole)$^{-1}$ [7]

$R = 1{,}98719$ cal (grau)$^{-1}$ (mole)$^{-1}$ [6]

$T_{0^\circ C} = 273{,}16^\circ K <> 0^\circ C$ [6]

$T_{25^\circ C} = 298{,}16^\circ K <> 25^\circ C$ [6]

$\frac{RT}{F} \times 2{,}302585 = 0{,}05913$ volts int. (calculado)

$RT \times 2{,}302585 = 1364$ cal. (calculado)

3.3. **Limitações do método.** Os diagramas permitem interpretar inúmeras propriedades dos sistemas, contudo há que usá-los com reserva. Basta pensar que a base de cálculo das linhas respectivas, se refere a sistemas considerados *reversíveis*, para se compreender quanto os diagramas se podem afastar da prática corrente, pois que o desconhecimento das actividades individuais obriga a substituí-las, nos cálculos, por concentrações; é assim necessário, quando se pretende chegar a conclusões quantitativas, um estudo cuidadoso antes de nos apoiarmos nos valores dos diagramas, muito especialmente nos que se localizam nas fronteiras dos domínios.

Entre várias outras causas ainda, que explicam o afastamento entre um diagrama ideal e a realidade prática, conta-se especialmente a influência exercida pelo estado de superfície dos constituintes sólidos, sobre os equilíbrios heterogéneos, estado que dificilmente consegue ser reproductível.

Por todas estas razões, os diagramas devem ser encarados não como zonas rígidas e reais de existência das diversas formas, mas sim como *domínios prováveis da estabilidade* dessas mesmas formas.

Apesar destas grandes limitações os diagramas são muito úteis no estudo de variadíssimos sistemas encarados sob os aspectos mais diversos, como se verá adiante pelos exemplos dados e até mesmo permitem, em certos casos, esclarecer-nos quanto à evolução provável de sistemas sujeitos à acção de campos eléctricos exteriores (electrólise) visto as áreas dos domínios serem por vezes tão extensas que abrangem as próprias sobretensões.

4 — Os sistemas da água pura

Para avaliar o estado de acidez ou de alcalinidade dum meio aquoso, dispõe o químico duma escala de valores, embora arbitrária, mas que lhe permite ràpidamente orientar-se quanto à natureza do meio em que trabalha, a escala do pH, com a qual está extremamente familiarizado.

Parece que seria natural proceder de igual modo em relação ao sistema de oxidação-redução da água procurando uma escala permitindo igualmente traduzir por um único número as forças oxidante ou redutora dum dado meio (1). Basta porém, pensar que estes equilíbrios dependem do pH, para se compreender que uma tal escala não pode existir.

Contudo é lógico considerar a neutralidade da água um sentido mais lato, isto é, em relação a ambos os seus sistemas, quer ácido-base, quer oxidação-redução e estabeler as zonas de pH em que a água se pode comportar como oxidante ou como redutora.

Estas propriedades são postas claramente em evidência por meio de um diagrama potencial — pH.

É claro que tal diagrama é puramente ideal pois para o traçarmos têm de se admitir ambos os sistemas da água como reversíveis o que não é verdade, sendo bem sabido quanto o seu sistema de oxidação-redução é lento. Apesar disto o diagrama constitui uma base muito conveniente para a classificação dos meios aquosos quanto à sua dupla acção, abrangendo o ponto de *neutralidade completa* da água.

---

(1) Clark [2] propôs uma escala que, por analogia com a do pH, denominou rH, definida pela relação $rH = \log \frac{1}{pH_2}$ e que mais tarde abandonou. É ainda adoptada por alguns autores, Pourbaix [5] inclusivé, mas a escala é pouco usada por os seus valores só serem significativos quando acompanhados de respectivo valor de pH. Deste modo, é preferível mencionar o potencial de oxidação-redução o que é mais cómodo do que uma escala logarítmica.

As equações de oxidação-redução da água dão-nos:

a) A água como oxidante:

(meio ácido) $$H^+ + \varepsilon \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$$

(meio alcalino) $$_2OH_2 + 2\,\varepsilon \rightleftarrows {}_2OH^- + H_2$$

$$E_{H_2} = -0{,}059\ pH - 0{,}0295 \log \mathcal{P}_{H_2}$$

b) A água como reductor:

$$O_2 + 4H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftarrows {}_2OH_2$$

$$E_{O_2} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH + 0{,}0147 \log \mathcal{P}_{O_2}$$

Considerando, nas expressões de E_{H_2} e E_{O_2}, as fugacidades dos gases iguais a 1 Atm. obtêm-se as equações de duas rectas que delimitam a zona de estabilidade da água, obtendo-se o diagrama respectivo como indicado na fig. 5.

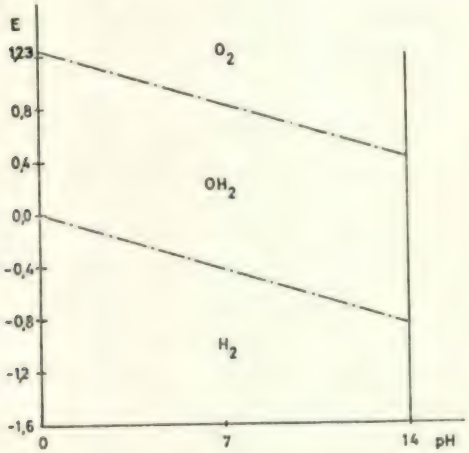


Fig. 5 — Domínio de estabilidade termodinâmica da água à pressão de 1 Atm. e a 25°C

Se, por analogia com o sistema ácido-base, para o qual se considera que a neutralidade corresponde a

$$(OH^-) = (H^+)$$

Se admitir que a água é neutra sob o ponto de vista da oxidação-redução quando:

$$\mathcal{P}_{H_2} = 2\ \mathcal{P}_{O_2}$$

obtém-se como *ponto neutro* da água, um ponto tal do diagrama cuja ordenada ≈ 0,4 volts e cuja abcissa pH = 7.

Deste modo pode fazer-se uma classificação, ainda que ideal dum meio em *oxidante* ou *reductor*, *ácido* ou *básico* segundo os valores do pH e do potencial de oxidação correspondente. A separação dos diversos meios em zonas correspondentes aos diversos valores de E e de pH, estão indicados no diagrama da fig. 6. Esta classificação de M. Pourbaix, é sob o ponto de vista de coordenação e classificação lógica, muito interessante; tem também ainda interesse prático no caso dos sistemas químicos em que participam oxidantes ou reductores enérgicos, e ainda mesmo no caso dos sistemas electroquímicos embora as sobretensões possam fazer alterar, frequentemente, a ordem por que se dão certas descargas.

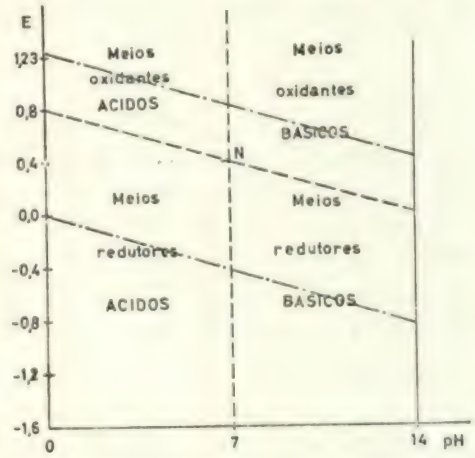


Fig. 6 — N — «Ponto neutro» da água pura a 25°C e pressão de 1 Atm.

5 — Corrosão. Imunidade. Passivação. Passividade

Alguns destes termos são de há muito correntemente usados nos estudos da corrosão metálica, mas o significado que lhes tem sido atribuído varia com os diversos autores especialmente no que se refere à passivação, donde a necessidade de universalizar estes conceitos. O uso dos diagramas E — pH, conduzindo a melhor compreensão dos processos da corrosão electroquímica, permitiu assim definição mais racional.

Damos a seguir, ainda que resumidamente, as definições propostas em 1951 [9] pela Secção de «Corrosão e Protecção dos Metais» da C.I.T.C.E.

5.1.0 — *Imunidade.* Quando um metal se encontra nas condições correspondentes à sua estabilidade termodinâmica diz-se que se está no *estado de imunidade.*

5.1.1 — *Nobreza.* Traduz o estado de *imunidade expontânea.* Um metal nobre não decompõe a água, devendo pois possuir um domínio de estabilidade que coincide com o da água pura. O metal é tanto mais nobre quanto maiores forem as zonas de sobreposição dos respectivos domínios.

5.1.2 — *Protecção catódica, Imunização.* Diz-se que um metal está *imunizado* ou *protegido catòdicamente* quando o seu estado de imunidade é provocado quer por associação com outro metal mais electropositivo (ou menos electronegativo) do que ele, ou por acção dum sistema eléctrico exterior.

5.2.0 — *Passivação* — Um metal diz-se *passivado* quando, não estando em condições de imunidade, deixa de apresentar as propriedades de superfície correspondentes ao estado metálico normal. A este fenómeno de alteração do estado de superfície metálica, denomina-se *passivação.* Este estado não implica, forçosamente, ausência de corrosão (1).

5.2.1 — *Passividade* — É o estado em que um metal não sofre pràticamente corrosão apesar de não se encontrar no estado de estabilidade termodinâmica, ou seja, de imunidade. Em relação a este estado o metal diz-se *passivo.*

A passividade por ser de 2 tipos segundo as causas que a provocam.

5.2.1.1 — *Passividade por recobrimento* — Dá-se quando a superfície do metal se recobre de películas aderentes e não porosas isolando o metal do contacto dos agentes de corrosão. Para que haja passividade por recobrimento, é também necessário que os produtos de passivação sejam termodinâmicamente estáveis em relação ao meio em que se formam.

5.2.1.2 — *Passividade por inércia* — Quando a reacção de corrosão é tão fortemente irreversível que a sua velocidade é muito lenta mesmo para valores positivos da sua afinidade, ou seja, quando os produtos de corrosão tem elevada sobretensão para o metal, o metal não se corrói embora não esteja no estado de imunidade nem haja passivação.

Ex.: Casos do niquel, do cobalto, etc.

Apesar da grande importância destes assuntos, limitamo-nos por agora, afim de não alongar esta exposição, às definições dadas, necessárias às interpretações dos diagramas que a seguir apresentamos.

6 — Diagramas de sistemas do tipo Metal-Água

Baseando-nos em tudo o que atrás dissemos, utilizando os dados quantitativos mencionados, procedemos ao cálculo dos diagramas de alguns metais, *excluindo, em absoluto, a presença de qualquer substância capaz de complexar as formas derivadas do metal, excepto a água e os seus respectivos iões.*

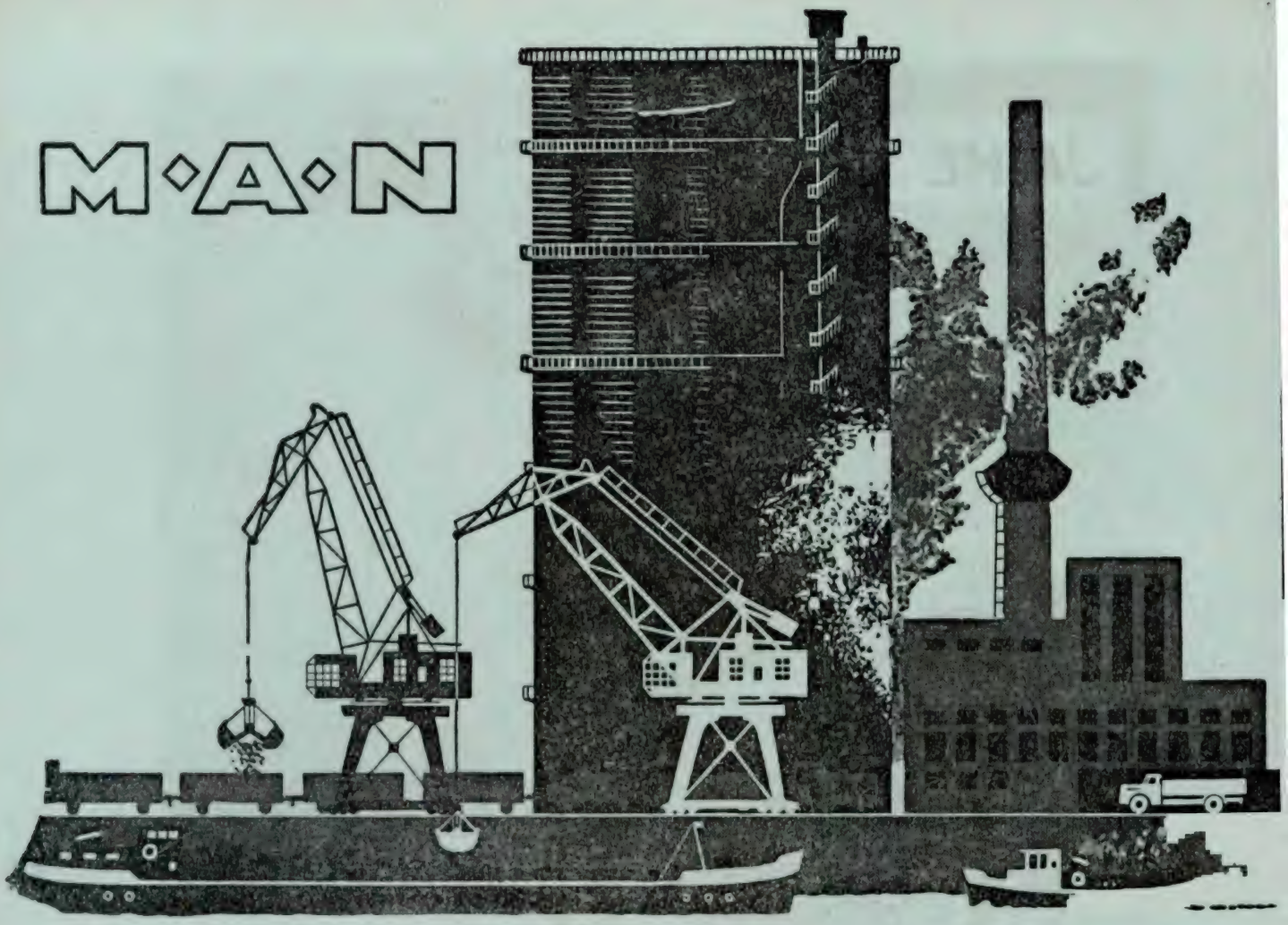
Em todos os cálculos substituímos «actividades» por «concentrações»; a escala do pH mencionada é pois uma escala pcH.

Em quase todos os diagramas vão representadas as zonas de corrosão, imunidade e passivação termos estes com o significado que lhes foi dado nas alíneas 5.1 e 5.2. As zonas de passivação mencionadas não traduzem pois, forçosamente, ausência de corrosão.

A fim de melhor indicar a provável estabilidade dos diversos constituintes em presença da água, cada diagrama tem sobreposto o diagrama da água pura (a 25° C e a P = 1 Atm) representado por 2 rectas (a tracejado) correspondentes aos seus sistemas de oxidação-redução.

(1) Segundo alguns autores a passivação consistiria antes no estabelecimento das condições de passividade.

JAYME DA COSTA, L.DA
LG
LANDIS & GYR
APARELHOS PARA
REGULAÇÃO TÉRMICA



MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NURNBERG A-G · WERK NURNBERG

INSTALAÇÃO DE FORÇA MOTRIZ A VAPOR · INSTALAÇÕES DE FORÇA MOTRIZ A GÁS · GUINDASTES E TRANSPORTADORES · MATERIAL CIRCULANTE FERROVIÁRIO · MÁQUINAS PARA ENSAIOS DE MATERIAIS · INSTALAÇÕES DE CONDICIONAMENTO DE AR · PONTES DE AÇO · INSTALAÇÕES HIDRÁULICAS DE AÇO · CONSTRUÇÕES METÁLICAS · BOMBAS · GASÓMETROS · CALDEIRAS A VAPOR CANALIZAÇÕES DE AÇO · MOTORES DIESEL TERRESTRES E MARÍTIMOS

REPRESENTAÇÃO GERAL PARA PORTUGAL E ULTRAMAR

INDUMA

MÁQUINAS INDUSTRIAIS LIMITADA
AVENIDA ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR, 88-3.° · LISBOA

6.1 — Diagrama do sistema Crómio-Água (a 25° C)

POR CARLOS A. CORREIA RAMALHO CARLOS
HENRIQUE JOSÉ GOMES CARVALHINHOS
MARIA ISABEL MARTINS CARMONA

Um dos primeiros diagramas a ser calculado e e traçado por M. Pourbaix [5] foi o do crómio.

O autor além de o ter publicado na sua tese, em 1945, publicou-o novamente a seguir com o fim de interpretar algumas verificações experimentais do comportamento do ferro em presença dos cromatos [12]; igualmente G. Charlot [11] menciona um diagrama deste metal. Desde então, não conhecemos qualquer outra publicação com dados termodinâmicos mais recentes. A que vamos apresentar agora, destina-se a aumentar o diagrama com uma forma importante, o sesquióxido $O_3 Cr_2$, que não figura nos diagramas anteriores.

Traçámos por isso dois diagramas: um contendo como formas sólidas o crómio metálico e os hidróxidos e o outro o crómio metálico e o óxido.

A fim de introduzir simplificações (que aliás não interferem com o estudo em vista), não só não fizemos figurar os iões $Cr(OH)^{++}$ e $Cr(OH)_2^{+}$, como igualmente desprezámos a hidratação dos iões Cr^{+3}, o que introduziria apenas ligeiras modificações nas principais linhas; também, por falta de dados termodinâmicos não fizemos figurar os peroxiácidos de comprovada existência.

Uma modificação importante deveria, no entanto, ter sido introduzida se procurássemos obter um diagrama mais real: a influência dos aniões constituintes dos sais de Cr (II) e Cr (III), visto os iões destas valências tenderem a complexar-se fàcilmente. Porém, o que se diz do crómio, diz-se doutros metais, e contentámo-nos com este diagrama ideal, pois se nos afigura suficiente para interpretar, ou pelo menos sugerir mecanismos prováveis de certos processos, que adiante indicaremos.

A maioria dos valores utilizados são provenientes das tabelas de Latimer, mas houve que utilizar a edição de 1938, pois só no fim de terminado este trabalho pudemos dispor da última edição destas. De facto, todos os nossos valores são um pouco inferiores aos mencionados, para o crómio, nesta última edição, contudo, muito mais altos do que os primitivamente usados por M. Pourbaix [5].

6.1.1. — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energia útil de formação à temperatura de 25° C (em k cal-mole^{-1} $(\Delta G_o)_f$	Referências
a) *Formas sólidas*		
Cr^0 (c)	0	
$(OH)_2 Cr$ (e)	Calc. a partir de pK=17	[11] G. Charlot
$(OH)_3 Cr$ (c)	— 202,75	[7] Latimer
$O_3 Cr_2$ (c)	— 250,2	[6] N. B. S.
$Cr O_3$	— 120,0	[13] Pascal
b) *Formas dissolvidas*		
Cr^{++} (aq)	— 39,4	[7] Latimer
Cr^{+++} (aq)	— 49,0	[7] Latimer
$Cr O_2^-$ (aq)	— 123,0	[7] Latimer
$Cr O_4^=$ (aq)	— 171,4	[7] Latimer
$Cr_2 O_7$ (aq)	— 306,00	[7] Latimer
$Cr O_4 H^-$ (aq.)	— 180,25	[7] Latimer
$Cr O_4 H_2$ (aq.)	— 178,5	[6] N. B. S.
OH_2 (liq.)	— 56,69	[6] N. B. S.
H^+ (aq.)	0	[6] N. B. S.
OH^- (aq.)	— 37,595	[6] N. B. S.

6.1.2 — Equações químicas e equações E — pH

1) $Cr^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Cr^{o}$

$E_1 = -0{,}855 + 0{,}029_5 \log [Cr^{++}]$

2) $(OH)_2Cr + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Cr^{o} + 2OH_2$

$E_2 = -0{,}529 - 0{,}059_1\, pH$

3) $CrO_2^- + 4H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Cr^{o} + 2OH_2$

$E_3 = -0{,}140 - 0{,}078_8\, pH + 0{,}019_7 \log [CrO_2]$

4) $Cr^{++}\ 2OH_2 \rightleftarrows (OH)_2Cr + 2H^+$

$\log [Cr^{++}] - 11 - 2\, pH$

5) $CrO_2^-\ 2H^+ + \varepsilon \rightleftarrows (OH)_2\, Cr$

$E_5 = 0{,}640 - 0{,}118\, pH + 0{,}0991 \log [CrO_2]$

6) $(OH)_3\, Cr + H^+ + \varepsilon \rightleftarrows (OH)^2 Cr + OH_2$

$E_6 = -0{,}358 - 0{,}059_1\, pH$

7) $Cr^{++} + \varepsilon \rightleftarrows Cr^{++}$

$$E_7 = -0.416 + 0{,}059_1 \log \frac{[Cr^{+++}]}{[Cr^{++}]}$$

8) $(OH)_3Cr + 3H^+ + \varepsilon \rightleftarrows Cr^{++} + 3\, OH_2$

$E_8 = 0{,}292 - 0{,}177_3\, pH - 0{,}059_1 \log [Cr^{++}]$

9) $Cr^{+++} + 3\, OH_2 \rightleftarrows (OH)_3\, Cr + 8H^+$

$$pH = 3{,}99 - \frac{1}{3} \log [Cr^{++}]$$

10) $CrO_2^- + OH_2 + H^+ \rightleftarrows (OH)_3\, Cr$

$$pH = 16{,}9 + \log [Cr\, O_2^-]$$

11) $Cr\, O_4H_2 + 6H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Cr^{+++} + 4\, OH_2$

$$E_{11} = 1{,}405 - 0{,}118\, pH + 0{,}019_7 \log \frac{[Cr\, O_4\, H_2]}{[Cr^{+++}]}$$

12) $Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6\varepsilon \rightleftarrows 2\, Cr^{+++} + 7\, OH_2$

$$E_{12} = 1{,}360 - 0{,}137_4\, pH + 0{,}009_9 \log \frac{[Cr_2\, O_7^{=}]}{[Cr^{+++}]^2}$$

13) $Cr\, O_4^{=} + 8\, H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Cr^{+++} + OH_2$

$$E_{13} = 1{,}610 - 0{,}157\, pH + 0{,}019 \log \frac{[Cr\, O_4^{=}]}{[Cr^{+++}]}$$

14) $Cr\, O_4^{=} + 5\, H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows (OH)_3\, Cr + OH_2$

$E_{14} = 1{,}270 - 0{,}098_7\, pH + 0{,}019_6 \log [Cr\, O_4^{=}]$

15) $Cr\, O_4^{=} + 4\, H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Cr\, O_2^- + 2\, OH_2$

$$E_{15} = 0{,}937 - 0{,}079\, pH + 0{,}019_4 \log \frac{[Cr\, O_4^{=}]}{[Cr\, O_2^-]}$$

16) $Cr_2O_7^{=} + 2H^+ + OH_2 \rightleftarrows 2\, Cr\, O_4\, H_2$

$$pH = -2{,}08 - \frac{1}{2} \log \frac{[Cr\, O_4\, H_7]^2}{[Cr\, O_7^{=}]}$$

17) $Cr\, O_4^{=} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2\, O_7^{=} + OH_2$

$$pH = 7{,}28 - \frac{1}{2} \log \frac{[Cr\, O_7^{=}]}{[Cr\, O_4^{=}]^2}$$

18) $O_3\, Cr_2 + 6\, H^+ + 6\varepsilon \rightleftarrows 2\, Cr^{o} + 3\, OH_2$

$E_{18} = -0{,}580 - 0{,}059_7\, pH$

19) $O_3\, Cr_2\, H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows 2\, Cr^{++} + 3\, OH_2$

$E_{19} = -0{,}028_8 - 0{,}177_3\, p\,h - 0{,}059_1 \log [Cr^{++}]$

20) $O_3\, Cr_2 + 6\, H^+ \rightleftarrows 2\, Cr^{+++} + 3\, OH_2$

$p\,H = 2{,}18 - 0{,}333 \log [Cr^{+++}]$

21) $O_3\, Cr_2 + OH_2 \rightleftarrows 2\, Cr\, O_2^- + 2\, H^+$

$p\,H = 22{,}25 + \log (Cr\, O_2^-]$

22) $Cr_2\, O_4^{=} + 10\, H^+ + 6\varepsilon \rightleftarrows O_3Cr_2 + 5\, OH_2$

$E_{22} = 1{,}380 - 0{,}098_5\, pH + 0{,}019_7 \log [Cr\, O_4^{=}]$

6.1.3 — Interpretação do diagrama

6.1.3.1 — *Estabilidade dos constituintes*

A fim de pôr em evidência a acção quer individual quer simultânea do potencial e do pH sobre a estabilidade dos constituintes do sistema, façamos variar estes factores de equilíbrio (considerando sempre a temperatura constante); alguns poucos exemplos serão suficientes para mostrar como por simples e rápida leitura do diagrama é possível prever a influência desses factores sobre um dado sistema.

Forma	Variação do Potencial E	Variação de pH
Cr^0	É estável para qualquer pH, desde que mantenha o valor do potencial redox da solução, que está em contacto com ele, inferior a $-1{,}44$ V. Aumentando E, podem dar-se 2 tipos de oxidação: um deles leva à dissolução do Cr sob a forma de Cr^{++}, na zona ácida, ou sob a forma de CrO_2^-, na zona alcalina. O outro tipo de oxidação do Cr leva à formação de $(OH)_2Cr$ ou de O_3Cr_2 (1) ou de uma mistura de ambos em proporções ditadas pela cinética das reacções correspondentes.	Por simples aumento de pH duma solução, com $E > -1{,}03$ V, em que tenhamos mergulhado Cr metálico, podemos dar origem à formação de $(OH)_2Cr$, ou CrO_2^- no caso de a solução estar muito básica. *Nota:* Além disto, seguindo G. Charlot, em meio fortemente alcalino (OHK 8 N) tem-se formação de cromilo ($CrO_2^=$): $Cr\downarrow + 4OH^- - 2\varepsilon \rightleftarrows CrO_2^= + 2OH_2$ $E = -1{,}00$ V; e, entre o Cr^0 e $(OH)_3Cr$, formam-se sais básicos, como o $CrO_4(OH)Cr$ ou o $(CrO_4)_3Cr_2$.
Cr^{++}	É uma forma redutora instável na água. Tende a oxidar-se a Cr^{+++}, em meio ácido, e, em meio neutro, a $(OH)_3Cr$. À medida que aumenta o potencial duma solução contendo ião Cr^{++}, este vai sendo oxidado a C^{+++} e, quando $E = -0{,}41$ V, já há tanto dum ião como do outro; daí para cima passa a predominar a forma oxidada, isto é, Cr^{+++}.	Quando o pH aumenta o ião cromoso precipita sob a forma de $(OH)_2Cr$ ou de $(OH)_3Cr$, conforme a solução cromosa está mais ou menos redutora. O valor de pH, a que se dá o início de precipitação, depende da concentração em ião cromoso, sendo tanto menor quanto mais concentrada estiver a solução. Em qualquer caso, acima de $pH = 8{,}4$ não são estáveis concentrações detectáveis de ião cromoso.

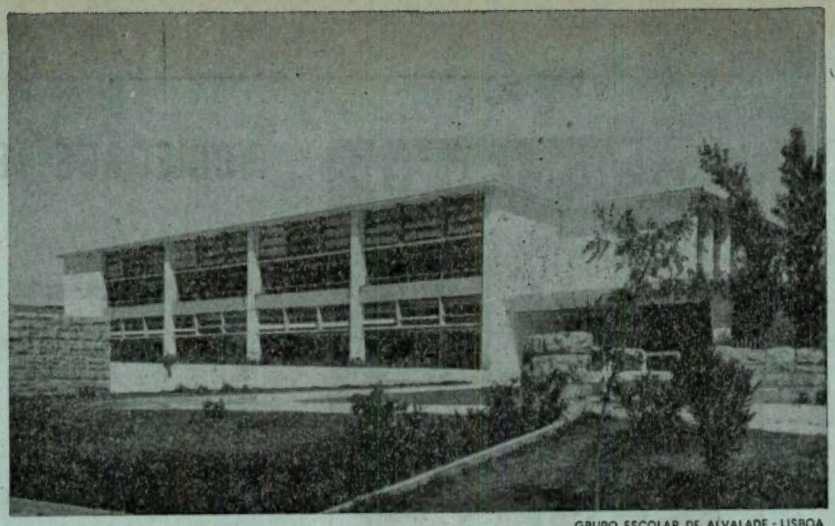
(1) *Nota:* Em rigor, a forma estável é o O_3Cr_2, pois a reacção:

$$2(OH)_3Cr \rightarrow O_3Cr_2 + 3OH_2$$

é termodinâmicamente expontânea a 25° C, $\Delta G^\circ = -14{,}77$ kcal, embora não se observe, em geral na prática, certamente por ser muito lenta.

O $(OH)_2Cr$ também não é forma estável, quando admitimos a possibilidade de formação de O_3Cr_2.

Forma	Variação do Potencial E	Variação de pH
Cr^{+++}	É uma das formas iónicas do crómio mais estável em solução aquosa na região ácida.	
$Cr_2O_7^{=}$	Vimos já em que medida as proporções de Cr^{+++} e de Cr^{++} em equilíbrio são alteradas quando varia E e, portanto, sabemos que, acima de um certo potencial E, a relação $[Cr^{+++}]/[Cr^{++}]$ em equilíbrio é tão elevada que só podemos pràticamente ter ião crómico na solução. Continuando a aumentar E, a variação da proporção $[Cr^{+++}]/Cr^{++}]$ deixa evidentemente de ter interesse, visto que o ião cromoso já está numa zona de concentrações indetectáveis, mas a partir de certo potencial redox, quando nos aproximamos do limite superior de domínio, começa a ter interesse prático o equilíbrio do ião crómico com as formas vizinhas (CrO_4H_2, $Cr_2O_7^{=}$ ou $CrO_4^{=}$), que passam a existir com concentrações detectáveis na presença do ião crómico. Assim conforme o pH, o Cr^{+++} pode ser oxidado a qualquer das formas anteriores ou a misturas de várias delas.	Se estivermos com altos valores de E, aumentando o pH poderão dar-se as oxidações, referidas a propósito da variação de E, pois todas são favorecidas por diminuição da acidez; se a solução não tiver um potencial redox tão elevado, precipitará $(OH)_3Cr$. *Nota:* Havia ainda a considerar outras formas iónicas como $Cr(OH)^{++}$, $Cr(OH)_2^{+}$, etc..., o outras formas sólidas, como o cromato básico de crómio, $CrO_4(OH)Cr$, composto que desempenha papel preponderante na electrólise dos cromatos.
CrO_4H^- e $Cr_2O_7^-$	Estas duas formas transformam-se uma na outra segundo a reacção $Cr_2O_7^{=} + OH_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CrO_4H^-$ $\Delta G^o_1 = 2{,}19$ kcal, donde $\log \frac{[CrO_4H^-]^2}{[Cr_2O_7^{=}]} = -1{,}6$ ou $[CrO_4H^-]^2 = 0{,}025\ [Cr_2O_7^{=}]$, é, portanto, independentemente dos valores de E ou pH, a presença de uma daquelas formas implica a presença da outra numa concentração que fica determinada por esta última expressão. As linhas, que limitam a zona destas formas, foram traçadas para $[Cr_2O_7^{=}]$, 10, 10^{-2}, 10^{-4} e 10^{-6} M.	
CrO_3	É o anidrido correspondente ao ácido crómico; em face da variação do potencial termodinâmico a pressão constante, correspondente à reacção $CrO_3 + OH_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CrO_4H_2$, que é $\Delta G^o_1 = 1{,}81$ kcal, conclui-se ser necessário que $\log [CrO_4H_2] = 1{,}325$, ou seja, que $[CrO_4H_2] = 21{,}2$ M, para que possa haver saturação em CrO_3, isto é, equilíbrio. Por isso, as condições de estabilidade do CrO_3 coincidem com as condições de estabilidade de uma solução altamente concentrada de CrO_4H_2 (~ 21,2 M).	

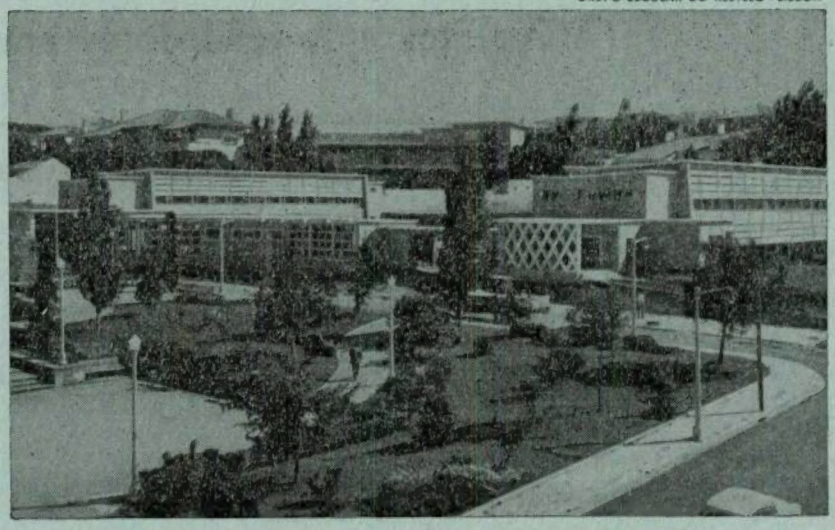


GRUPO ESCOLAR DE ALVALADE - LISBOA

impermeabilizações

FLINTKOTE

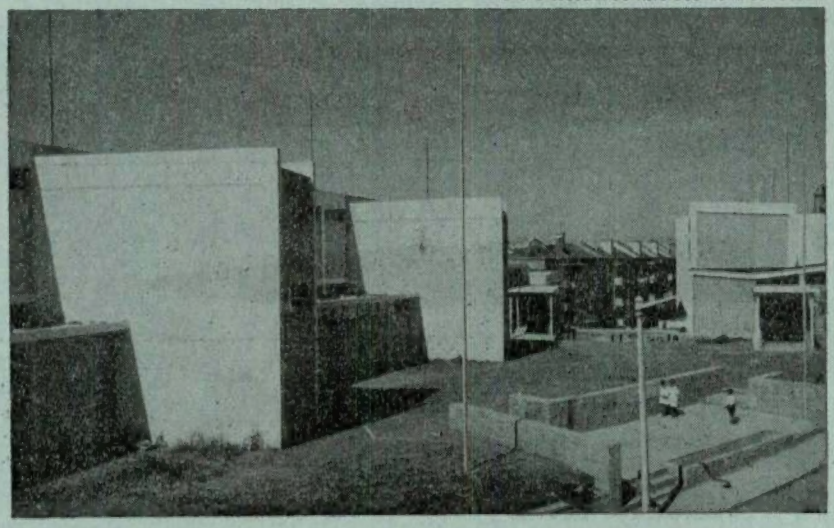
GRUPO ESCOLAR DO RESTELO - LISBOA



As Emulsões **Flintkote**, pela sua constituição e características bem definidas e absolutamente constantes, permitem resolver eficaz e econòmicamente, na construção civil, os casos correntes de impermeabilização. Os revestimentos hidrófugos obtidos com o emprego das Emulsões **Flintkote** apresentam, como características principais:

- Longa duração, em virtude da sua notável resistência ao envelhecimento e imputrescibilidade dos seus componentes.
- Continuidade perfeita obtida pela sua fácil aplicação a frio.
- Permanecem plásticos sob as mais variadas condições climatéricas.
- Não escorrem sob a acção do calor nem fendem quando expostos a temperaturas extremamente baixas.
- Não contêm qualquer elemento inflamável e, portanto, não dão lugar a perigo de incêndio.

GRUPO ESCOLAR DO ALTO DOS MOINHOS - LISBOA



CONSULTE A SECÇÃO DE BETUMES DA

SHELL PORTUGUESA, S. A. R. L.